

Th e r m i s c h e r   A b b a u   v o n  
K a l i u m p a r a w o l f r a m a t - 1 0 - W a s s e r

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Konrad Lohoff  
aus Leipzig

D 188

1967



Thermischer Abbau von  
Kaliumparawolframat-10-Wasser

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Konrad Lohoff  
aus Leipzig

D 188



1. Gutachter: Prof. Dr. K. F. Jahr
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 7.2.1967

Tag der Promotion:

23. Okt. 1967

# Inhalt

|                                                | Seite |
|------------------------------------------------|-------|
| 1.) Einleitung                                 | 1     |
| 2.) Über den Lösungszustand der Polywolframate | 3     |
| 3.) Die kristallisierten Parawolframate        | 8     |
| 4.) Zur Struktur der Parawolframate            | 10    |
| 5.) Untersuchungen an Kaliumparawolframat      | 15    |
| 5.1) Darstellung des Salzes                    | 15    |
| 5.2) Analyse                                   | 16    |
| 5.3) Isobarer Abbau des Kaliumparawolframates  | 18    |
| 5.31) Messungen mit der Thermowaage            | 18    |
| 5.311) Meßanordnung                            | 18    |
| 5.312) Meßergebnisse                           | 19    |
| 5.32) Abbau durch "Isotherme Erhitzung"        | 22    |
| 5.321) Meßanordnung                            | 22    |
| 5.322) Meßergebnisse                           | 30    |
| 5.4) Differential-Thermo-Analysen              | 34    |
| 5.41) Meßanordnung                             | 34    |
| 5.42) Meßergebnisse                            | 35    |
| 5.5) Röntgendiffraktogramme                    | 37    |
| 5.51) Meßanordnung                             | 37    |
| 5.52) Meßergebnisse                            | 37    |
| 5.6) Infrarot-Absorptionsspektren              | 39    |
| 5.61) Meßanordnung                             | 39    |
| 5.62) Meßergebnisse                            | 39    |
| 6.) Zusammenfassung                            | 48    |
| 7.) Literatur                                  | 50    |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## 1.) E i n l e i t u n g

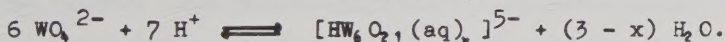
Säuert man die konzentrierte Lösung eines Alkaliwolframate vorsichtig auf einen  $p_H$ -Wert von 6,3 an, so bildet sich nach einiger Zeit eine farblose, kristalline Fällung, die Alkalioxid und Wolframtrioxid im Verhältnis 5:12 enthält. Darüberhinaus ist im Fällungsprodukt je nach Art des eingesetzten Alkaliions eine mehr oder weniger große Menge Wasser gebunden. So ergibt z.B. die Analyse des Natriumsalzes einen Gehalt von 28, die des Kaliumsalzes einen Gehalt von 10 bzw. 11 Molen Wasser. Das Wasser ist aber in den Salzen nicht gleichartig gebunden; denn eine gewisse Zahl von Wassermolekülen kann durch vorsichtige stufenweise Entwässerung entfernt werden, ohne daß die Struktur zusammenbricht, während eine vollständige Entwässerung zur Zerstörung der Substanz führt. Ein Teil des Wassers wird als Kristallwasser im Gitter des Salzes eingebaut sein, wofür ja auch bereits die Tatsache spricht, daß die Verbindungen je nach Kation einen verschiedenen Wassergehalt aufweisen. Ein anderer Teil wird dagegen wesentlich am Aufbau der Struktur dieser Salze beteiligt sein und vermutlich in Form von OH-Gruppen vorliegen.

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Wasserbindung ist es zweckmäßig, die Salze, die nach einem Vorschlag von A. LAURENT (1) Parawolframate genannt werden, folgendermaßen zu formulieren:  $5 \text{ Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot x \text{ aq} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$ , wobei mit aq das am strukturellen Aufbau des Parawolframations beteiligte Wasser bezeichnet werden soll.

Obwohl von einem Parawolframat, dem Natriumsalz, bereits eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt worden ist, (I. LINDQVIST, 1950 (2)), kann über die Größe dieses Wasseranteils noch keine genaue Aussage gemacht werden. Die Bestimmung der Sauerstofflagen in einem Wolframat bereitet auf röntgenographischem Wege sehr große Schwierigkeiten, weil Wolfram aufgrund seiner hohen Elektronenzahl ein ungleich höheres Streuvermögen für Röntgenstrahlen besitzt als Sauerstoff. Um zu näheren Aussagen über die Struktur der Parawolframate zu kommen, ist es nötig, andere Untersuchungsmethoden einzusetzen, die Auskunft über die Art der Wasserbindung in einem Salz geben können. In Frage kommen hierfür besonders der isotherme oder isobare Abbau, Infrarot- und Kernresonanzspektren. Versuche dieser Art sind zwar bereits mehrfach durchgeführt worden, sie haben aber bis jetzt keine übereinstimmenden Ergebnisse gebracht. Als Untersuchungsobjekt wurde bisher fast ausnahmslos das Natriumparawolframat verwendet. Zur weiteren Aufklärung sollen deshalb in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen am **K a l i u m p a r a w o l f r a m a t** durchgeführt werden, wobei eine Methode angewendet werden soll, die sich bereits bei ähnlichen Problemen gut bewährt hat: isobarer Abbau des Salzes und Untersuchung einzelner Abbaustufen mit Hilfe von Differential-Thermo-Analyse, Röntgenanalyse und IR-Spektren. Das Kaliumsalz wurde gewählt, weil es neben dem Ammoniumsalz von den bekannten Parawolframaten den geringsten Gesamtwassergehalt besitzt, und deshalb die Trennung von Kristall- und Konstitutionswassergehalt noch am einfachsten erscheint.

## 2.) Über den Lösungszustand von Parawolframat

Beim schnellen Ansäuern einer Monowolframatlösung bildet sich sofort schwerlösliches, über Wasserstoffbrücken polymerisiertes Hydrogenwolframat, das bei weiterem Ansäuern in ebenfalls durch Wasserstoffbrücken polymerisierte Wolframsäure,  $\text{WO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , übergeht. Auch bei langsamem Ansäuern erhält man als Endprodukt Wolframsäure, aber vorher tritt eine Reihe von löslichen Zwischenprodukten auf. So beobachtet man, wenn man z.B. die Leitfähigkeit oder die aktuelle Wasserstoffionenkonzentration beim Ansäuerungsprozeß mißt, daß nach Zugabe von 7 bzw. 9 Gramm-Äquivalenten Wasserstoffionen pro 6 Mol Monowolframation Richtungsänderungen in den Meßkurven auftreten. Nach Zugabe von 7 Wasserstoffionen zu 6 Monowolframationen bildet sich primär das sogenannte Parawolframat A,  $[\text{HW}_6\text{O}_{21}(\text{aq})_x]^{5-}$ :



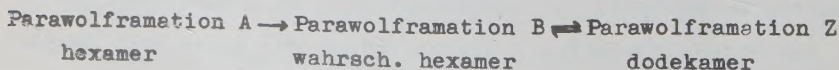
Der Strukturwassergehalt des Parawolframations A ist noch nicht genau bekannt. Die Untersuchung eines kürzlich dargestellten kristallisierten Parawolframats A (3) hat allerdings gezeigt, daß  $x$  maximal 1 sein kann und das Parawolframation A somit entweder  $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  oder  $[\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-}$  zu formulieren ist. Der Aggregationsgrad dieses Polyions wurde nach den verschiedensten Meßmethoden (4) übereinstimmend zu 6 gefunden.

Das Parawolframation A ist in Lösung nur kurze Zeit beständig. Es wandelt sich dann in ein vermutlich ebenfalls hexame-

res Teilchen um, das aber eine andere Struktur besitzen muß. Dieses Polyanion wird zweckmäßig Parawolframat B bezeichnet. Es unterscheidet sich vom Parawolframation A dadurch, daß es nicht mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagiert, während das Parawolframation A mit diesem Reagens eine sehr lebhaftete Reaktion zeigt, bei der Wasserstoffionen frei werden:



Beim längeren Altern einer durch Ansäuern von  $\text{WO}_4^{2-}$  hergestellten Parawolframatlösung beobachtet man einen steilen Anstieg des Kondensationsgrades, der darauf zurückzuführen ist, daß sich das Parawolframation B mit einem weiteren, und zwar einem dodekameren Polyanion, dem sogenannten Parawolframation Z, ins Gleichgewicht setzt. Aus diesen Lösungen kristallisieren dann die Parawolframate, und man nimmt an, daß das Parawolframation Z dasjenige Polyanion ist, das den kristallisierten Verbindungen zugrunde liegt. Eine frisch hergestellte Lösung eines kristallisierten Parawolframates enthält, wie kryoskopische Messungen am Lithiumparawolframat gezeigt haben (5), dodekamere Anionen. Nach einigen Stunden zeigt jedoch die Lösung den gleichen Kondensationsgrad wie eine gealterte, durch Ansäuern von Monowolframatlösungen hergestellte Parawolframatlösung, in der nach übereinstimmenden Ergebnissen mehrerer Autoren (6) 45% Parawolframat B und 55% Parawolframat Z vorliegen. Die Vorgänge in den Parawolframatlösungen beim Altern sind also folgendermaßen zu formulieren:



Es sei bemerkt, daß von einigen Autoren, wohl in Unkenntnis des Verhaltens der Parawolframationen gegenüber Wasserstoffperoxid, die Existenz des Parawolframations B angezweifelt wird. Sie konnte jedoch erst kürzlich wieder erneut bestätigt werden, indem im organischen Lösungsmittel Salze sowohl der Parawolframsäure A als auch der Parawolframsäure B hergestellt wurden (7).

Die Untersuchung der Vorgänge in Parawolframatlösungen ist zweifellos sehr kompliziert, zumal sich den genannten Reaktionen noch eine weitere, sehr langsam verlaufende Reaktion überlagert. Das Gleichgewichtsgemisch zwischen Parawolframat B und Z wandelt sich im Verlauf von einigen Monaten in ein Gemisch von (basischeren) Monowolframationen und (saureren) sogenannten "echten Metawolframationen",  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$  um. Nach vollständiger Aufspaltung liegen nach KUBENS (8) 22% des Wolframs als Monowolframat und 78% als Metawolframat vor:



Das "echte Metawolframation" kann auch auf einem anderen Wege erhalten werden. Säuert man eine Monowolframatlösung so an, daß sie 3 Mole Wasserstoffionen je 2 Mole Monowolframationen enthält, so bildet sich primär das sogenannte Metawolframation A, das vermutlich sechsfach aggregiert ist und deshalb zweckmäßig  $[HW_6O_{21}(aq)_x]^{3-}$  formuliert wird:



Beim Altern verändern sich die physikalischen Eigenschaften (z.B. die UV-Absorption) der Lösungen, und nach einigen Stunden erhält man bei Zugabe von Kalium- oder Bariumionen amorphe Fällungen der Zusammensetzung  $K_2O \cdot 4 WO_3 \cdot n H_2O$  bzw.

$\text{BaO} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ . Diese amorphen Fällungsprodukte werden  $\Psi$ -Metawolframate genannt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Lösungen, aus denen sie kristallisieren, keine einheitlichen Teilchen, sondern ein Gemisch von hexameren und höher aggregierten Ionen enthalten. G. JANDER (9) nimmt ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen hexameren und dodekameren Anionen an. Nach Molgewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge an Lösungen des Kalium- $\Psi$ -Metawolframats ist es wahrscheinlich, daß der höhermolekulare Anteil der  $\Psi$ -Metawolframatlösungen aus 24-fach aggregierten Teilchen besteht (10).

Bei längerem Altern über mehrere Monate wandeln sich die  $\Psi$ -Metawolframatlösungen in "echte Metawolframatlösungen" um, aus denen beim Eindunsten kristallisierte Metawolframate der Zusammensetzung  $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4 \text{WO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. Das "echte Metawolframation" ist das einzige Polywolframation, dessen Struktur mit gewisser Sicherheit bekannt ist. Eine Röntgenstrukturuntersuchung eines Metawolframates selbst ist zwar noch nicht durchgeführt worden. Man hat aber festgestellt, daß viele Metawolframate mit der Phosphorwolframsäure, deren Struktur von KEGGIN (11) untersucht wurde, isomorph sind. Aus dieser Isomorphie muß man schließen, daß die Metawolframationen dodekamer sind und 40 Sauerstoffatome enthalten (Abb. 1)

Teilchenzahl- und Molgewichtsbestimmungen haben gezeigt, daß auch die Lösungen eines kristallisierten Metawolframates dodekamere Anionen enthalten. Wie Untersuchungen der Röntgenstreuung an Lösungen gezeigt haben, ist die Struktur der Metawolframationen im gelösten Zustand identisch mit der im kristallisierten.

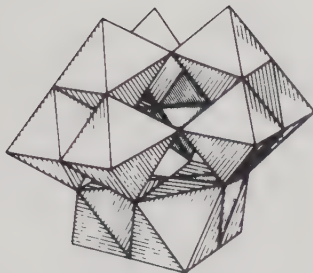


Abb. 1. Struktur des "echten Metawolframations"

Über die Struktur der übrigen genannten Polywolframationen können noch keine Aussagen gemacht werden. Vom Metawolframation A und vom  $\Psi$ -Metawolframation sind noch keine kristallisierten Verbindungen bekannt. Kristallisierte Parawolframate A und B sind, wie bereits erwähnt, erst kürzlich aus organischen Lösungsmitteln dargestellt worden. Von den aus wässriger Lösung dargestellten Parawolframaten ist anzunehmen, daß sie sämtlich dem Parawolframat Z-Typ angehören, da alle Parawolframate aus wässriger Lösung erst nach längerem Stehen kristallisieren. Aus einer frisch durch Ansäuern von Monowolframationen hergestellten Parawolframatlösung erhält man nur bei Zusatz von Bariumionen eine Fällung, die aber amorph ist.

### 3.) Die kristallisierten Parawolframate

Erstmalig dargestellt wurden Parawolframate vermutlich von E. F. ANTHON im Jahre 1836 (12). Er untersuchte die Verbindungen jedoch nicht näher und hielt sie für Diwolframate. Eingehend beschäftigte sich als erster A. LAURENT 1847 (1.c.) mit den Parawolframaten. Von ihm stammt, wie bereits erwähnt, der Name, und es gelang ihm, trotz der ihm zur Verfügung stehenden noch sehr unzulänglichen Analysenmethoden und unreinen Ausgangsprodukte, die doch recht komplizierte Zusammensetzung der Parawolframate richtig zu ermitteln. Er formulierte sie mit einem Base - Säure - Verhältnis (Verhältnis basisches Oxid  $\text{Me}_2\text{O}^1$  : saurem Oxid  $\text{WO}_3$ ) von 5:12. Auch Entwässerungsversuche wurden schon von LAURENT durchgeführt. Er beobachtete, daß Natriumparawolframat beim Erhitzen auf 200 °C 27 Mole Wasser verliert, aber trotzdem wasserlöslich bleibt, während es nach Verlust des letzten Wassermoleküls durch Erhitzen auf Rotglut wasserunlöslich wird.

W. LOTZ (13), der vorwiegend Ammonium- und Schwermetallwolframate untersuchte, nimmt an, daß das Base - Säure - Verhältnis der Parawolframate nicht 5:12, sondern 3:7 beträgt. Er formuliert das Natriumsalz:  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{WO}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Frage, welche der beiden Formulierungen richtig ist, ist auf analytischem Wege tatsächlich schwer zu lösen, weil die Zahlenwerte für die Base - Säure - Verhältnisse 5:12 (= 0,417) und 3:7 (= 0,428) nur sehr wenig differieren.

In der Folgezeit haben sich viele Forscher mit der Beantwortung dieser Frage beschäftigt und sich teils für die eine, teils für die andere Formulierung entschieden. Auch ein Base - Säure - Verhältnis von 2:5 (= 0,400) wird daneben diskutiert (14). Obwohl die verschiedenen Autoren immer stärker zu der Auffassung neigen, daß die Formulierung als 5:12 - Salz richtig ist, bringen eine endgültige Entscheidung erst die äußerst sorgfältigen und umfangreichen analytischen Arbeiten von W. HABERECHE (15) und die Röntgenstrukturanalyse von I. LINDQVIST (l.c.), der feststellt, daß die Elementarzelle des Natriumparawolframats 24 Wolframatomme enthält.

Aus der Länge der Wolfram-Wolfram-Abstände und aufgrund von Symmetriebetrachtungen entwickelt LINDQVIST für das Parawolframatom ein Strukturmodell, das die Anwesenheit von 46 Sauerstoffatomen pro 12 Wolframatomme voraussetzt. Das Parawolframatom müßte demnach 10 OH-Gruppen, entsprechend 5 Molen Strukturwasser, enthalten, und das untersuchte Natriumsalz wäre



zu formulieren.

Entwässerungsversuche am Natriumparawolframatom, die einerseits von I. D. KOLLI, G. N. PIROGOVA und V. I. SPICYN (16) und andererseits von W. REICH (17) durchgeführt wurden, widersprechen nicht der LINDQVIST'schen Strukturformel, können aber auch nicht als hinreichende Bestätigung aufgefaßt werden. SPICYN und Mitarbeiter nehmen aufgrund theoretischer Erwägungen an, daß das Natriumparawolframatom Wasser in Form von Hydroniumionen gebunden enthält und formulieren es:



Besonders aktuell ist die Frage nach der Struktur der Parawolframate durch eine Arbeit von N. LIPSCOMB (18) geworden, der aufgrund einer vergleichenden Betrachtung der Strukturen verschiedener Polyanionen zu der Überzeugung kommt, daß die LINDQVIST'sche Struktur nicht richtig zu sein braucht. LIPSCOMB entwickelt ein anderes Strukturmodell mit nur 42 Sauerstoffatomen pro 12 Wolframatome.

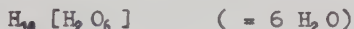
#### 4.)    Z u r    S t r u k t u r    d e r P a r a w o l f r a m a t e

Die ersten Versuche, die Struktur von H e t e r o - polysäuren zu deuten, stammen von A. MIOLATI (19). Er schlug vor, die Grundsätze der Koordinationslehre von A. WERNER auf die Formulierung der Heteropolysäuren anzuwenden. H. COPAUX (20) und A. ROSENHEIM (21) schlossen sich diesem Vorschlag an und bauten ihn weiter aus. ROSENHEIM übertrug diese Vorstellungen dann auch auf die I s o polysäuren und machte den ersten Strukturvorschlag für die Parawolframate.

Die Grundannahme von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM bestand darin, daß sich die Heteropolyverbindungen von einer "Stamm-säure" der allgemeinen Zusammensetzung  $H_nXO_6$ , z.B.  $H_6TeO_6$ , dadurch ableiten, daß die Sauerstoffatome durch Metallatgruppen wie  $WO_4$  oder  $MoO_4$  bzw.  $W_2O_7$  ersetzt werden. Da sich zahlreiche Heteropolyverbindungen auch von Säuren ableiten, die nur vier Sauerstoffatome enthalten wie z.B.  $H_3PO_4$  oder  $H_3AsO_4$ , wurde die zusätzliche Annahme gemacht, daß diese Säu-

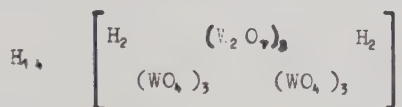
ren durch die Aufnahme von Wasser in "Stammsäuren" übergehen können, deren Zentralatom die Koordinationszahl 6 betätigt, z.B.:  $H_3PO_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons H_7PO_6$ .

Um den Bau von Isopolysäuren analog erklären zu können, postulierte ROSENHEIM eine "AQUOSÄURE"



bei der ebenfalls die Sauerstoffatome durch Metallat- bzw. Dimetallatgruppen ersetzbar sein sollten.

Die Parawolframsäure formulierte er folgendermaßen:



Durch systematische Untersuchungen des Lösungszustandes der Isopolysäuren erkannten insbesondere G. JANDER und K. F. JAHR (22), die Unzulänglichkeit der sehr formellen Theorie von ROSENHEIM. Sie stellten z.B. fest, daß die nach der Modellvorstellung zum Aufbau notwendigen Dimolybdat- und Diwolframat- ionen in Lösung gar nicht existieren.

Überlegungen von L. PAULING (1929) (23) und J. S. ANDERSON (1937) (24) führten dann zu weiteren Vorstellungen über die Struktur und die Bildungsweise der Polyanionen, aber die ersten experimentellen Befunde brachten Röntgenstrukturuntersuchungen von Heteropolyverbindungen, die von J. F. KEGGIN, J. L. HOARD, R. SIGNER, I. W. ILLINGWORTH, I. A. SANTOS und A. I. BRADLEY (25) durchgeführt wurden. Die ersten röntgenographischen Untersuchungen an isopolysauren Salzen nahm dann I. LINDQVIST (2) vor, der u.a. auch das Natriumparawolframat

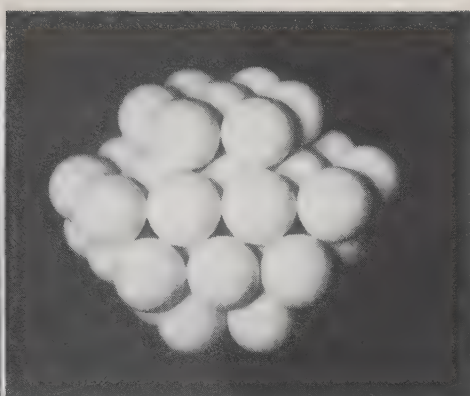
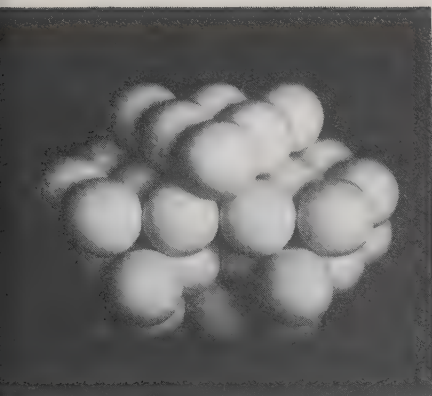
untersuchte, die Wolframlagen exakt ermittelte und für die Struktur des Parawolframations das in der Abb. 2 gezeigte Modell entwickelte.

Dieses Modell wurde bis vor kurzem praktisch allgemein als richtig anerkannt, obwohl es zweifellos einige Schwächen hat. Da es das Vorhandensein von 46 Sauerstoffatomen voraussetzt, das Parawolframation aber nur zehnfach negativ geladen ist, müßte das Polyion zehn neutrale OH-Gruppen besitzen, also  $[W_{12}O_{36}(OH)_{10}]^{10-}$  zu formulieren sein. Eine befriedigende Erklärung dafür, wo sich diese 10 OH-Gruppen befinden, läßt sich aber nicht erhalten. In dem LINDQVIST'schen Modell nehmen zwar 10 Sauerstoffatome eine besondere Stellung ein; denn sie sind im Gegensatz zu den anderen Sauerstoffatomen mit je drei Wolframatomten verbunden. M. L. FREEDMAN (26) nimmt an, daß an diesen Sauerstoffatomen die nichtaziden Wasserstoffatome gebunden sind. Das ist jedoch recht unwahrscheinlich, da dann der Sauerstoff vierbindig sein müßte.

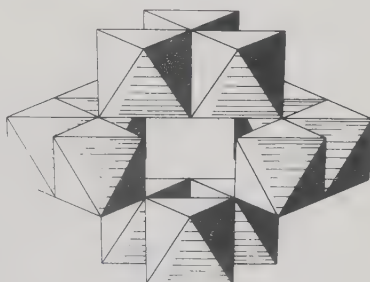
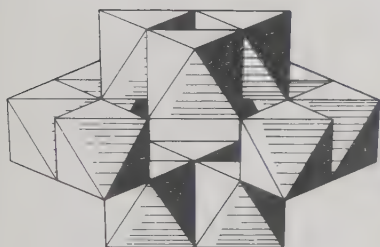
Besonders zweifelhaft wurde der hohe Strukturwassergehalt des Parawolframations Z, nachdem festgestellt worden war, daß das Parawolframation A, aus dem sich das Parawolframation Z freiwillig bildet, weniger Strukturwasser enthält:



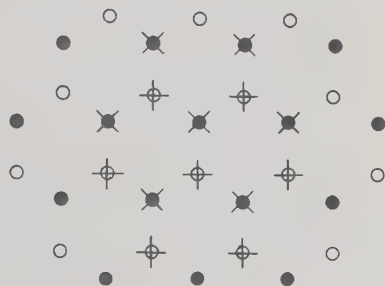
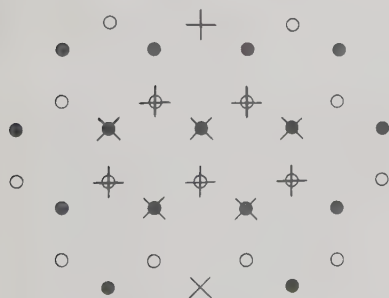
Von LIPSCOMB (l.c.) wurde schließlich darauf aufmerksam gemacht, daß die Sauerstoffatome im LINDQVIST'schen Modell eine ganz andere Gruppierung aufweisen als in allen anderen bis jetzt bekannten Polyanionen. LIPSCOMB zeigt, daß bei gleichen Wolframlagen auch eine andere Struktur mit ebenfalls hexagonal dichtester Kugelpackung für das Parawolframation



- a) Das Modell aus Tischtennisbällen gibt in erster Näherung eine Vorstellung von der Gestalt des Parawolframations Z. Jeder Ball repräsentiert ein Sauerstoffatom.



- b) Das Tetraedermodell veranschaulicht den Aufbau aus 12  $WO_4$ -Gruppen



- c) Der Lageplan der Sauerstoffatome in den einzelnen Schichten zeigt die hexagonal dichteste Kugelpackung. Reihenfolge der Schichten von oben nach unten:  $\times, \circ, \bullet, +$ .

Abb. 2. Parawolframat Z  
 $W_{12}O_{46}$  <sup>20-</sup> nach LINDQVIST

Abb. 3. Parawolframat Z  
 $W_{12}O_{42}$  <sup>12-</sup> nach LIPSCOMB

denkbar ist, bei dem zum Aufbau nur 42 Sauerstoffatome und somit nur zwei OH-Gruppen benötigt werden (Abb. 3). Das Polyion hätte demnach die Formel  $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$ .

In jüngster Zeit wurde mehrfach versucht, aus Messungen der kernmagnetischen Protonenresonanz Auskunft über die Art der Wasserbindung in wasserhaltigen anorganischen Verbindungen zu erhalten. Das Parawolframat wurde nach dieser Methode von zwei Forschergruppen untersucht. O. GLEMSER und Mitarbeiter (28) kommen zu der Überzeugung, daß im Parawolframat mehr OH-Gruppen enthalten sind als im Metawolframat, in dem er zwei OH-Gruppen (pro Dodekawolframat) annimmt. Das Parawolframat müßte demnach weit mehr als ein Mol Strukturwasser enthalten, weshalb O. GLEMSER bei der Beschreibung der Wolframate für das Parawolframat das LINDQVIST'sche Modell zugrunde legt. V. I. SPICYN, V. F. CHUVAEV und V. Y. KABANOV (29) finden dagegen nur einen so geringen Anteil an OH-Gruppen, daß das Parawolframat weniger als ein Mol Strukturwasser besitzen müßte.

## 5.) Untersuchungen an Kaliumparawolframat

### 5.1) Darstellung des Salzes

Geignetes Ausgangsprodukt ist Natriummonowolframat-2-wasser (p.a. Merck) als reinste im Handel erhältliche molvbdän-freie Wolframverbindung. Zum Ansäuern wird am zweckmäßigsten Perchlorsäure verwendet, da das als Nebenprodukt entstehende Natriumperchlorat wegen seiner außerordentlich hohen Löslichkeit besonders leicht abgetrennt werden kann.

Zu einer 90 °C heißen konzentrierten Lösung von Natriumwolframat wird die aus der Gleichung:



berechnete Menge halbverdünnter Perchlorsäure (35 %) im Laufe einer halben Stunde unter kräftigem Rühren zugetropft. Der Endpunkt der Reaktion bei  $p_{\text{H}}$  6,3 wird mit Spezial-Indikatorpapier Merck kontrolliert. Während des Erkaltens bildet sich ein erster Niederschlag. Die Kristallisation ist nach zwei Tagen abgeschlossen. Das Salz wird abfiltriert und einmal umkristallisiert. Dann wird eine Probe entnommen und qualitativ (Reduktion des Perchlorats mit Titan(III)-Ionen, Prüfung auf Chloridionen mit Silbernitrat) auf Abwesenheit von Perchlorationen geprüft. Falls Perchlorationen anwesend sind, muß öfter umkristallisiert werden, weil sonst bei Zugabe von Kaliumionen schwerlösliches Kaliumperchlorat mitgefällt würde.

Das Salz wird dann erneut in der Hitze zu einer konzentrierten Lösung gelöst (bei etwa 80 °C) und mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von Kaliumchlorid versetzt. Bei einem fünffachen Überschuß von Kaliumionen (Gewichtsverhältnis Kaliumchlorid : Natriumparawolframat = 1:1) beginnt das Kaliumparawolframat bereits in der Kälte auszufallen. Die Lösung bleibt bis zur Beendigung der Kristallisation einen Tag stehen. Das Kaliumparawolframat wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren wird es an der Luft zwischen Filtrierpapierbogen ausgebreitet getrocknet. Das von C. SCHEIBLER (30) beschriebene explosionsartige Stoßen beim Umkristallisieren des Salzes kann nach einem Vorschlag von M. C. MARIIGNAC (31) folgendermaßen vermieden werden: die Substanz wird fein verrieben in kleinen Anteilen in das Lösungsmittel eingetragen, das dabei kräftig gerührt wird.

## 5.2) Analyse

Der Wolfrangehalt des Kaliumparawolframates wurde durch Fällung mit Quecksilber(I)-nitrat nach J. J. BERZELIUS (32) bestimmt. Nach eingehenden Untersuchungen von V. I. SPICYN (33) erhält man mit diesem Verfahren die besten Ergebnisse. Für die Analyse wird das Salz in der Hitze in wenig Wasser gelöst, und Wolfram nach Zugabe von etwas Methylorange mit einer schwach sauren Lösung von Quecksilber(I)-nitrat gefällt. Anschließend müssen nach C. SCHEIBLER (34) zur Vervollständigung der Fällung noch einige Tropfen verdünnten Ammoniaks bis zum Umschlag des Indikators nach gelb zugegeben werden. Der gelbe Niederschlag färbt sich dabei schwarz. Darauf wird in

der Wärme filtriert und mit Quecksilber(I)-nitrat-haltigem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in einem Porzellantiegel im Simon-Müller-Ofen bei 850 °C zu Wolfram(VI)-oxid verglüht. Eine leicht Grünfärbung des Oxids ist ohne Einfluß auf das Analysenergebnis.

Kalium wurde durch Fällung mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost) nach P. RAFF und W. BROTZ (35) ermittelt. Etwa 500 mg Kalium enthaltende Proben werden in 200 ml Wasser gelöst und mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Unter dauerndem Umrühren wird bei etwa 70 °C eine 0,1 molare wäßrige Lösung von Natriumtetraphenylborat bis zum anderthalbfachen Überschuß zugetropft. Nach langsamem Abkühlen wird filtriert und auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Der Niederschlag wird mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt wurden, gründlich gewaschen und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

Der Wassergehalt der Substanz wurde durch Glühen des Salzes im elektrischen Ofen bei 500 °C bestimmt.

Als Mittelwert von je fünf Analysen wurden erhalten:

80,9 %  $\text{WO}_3$  , 13,60 %  $\text{K}_2\text{O}$  , 5,42 %  $\text{H}_2\text{O}$

gegenüber 80,61 %  $\text{WO}_3$  , 13,65 %  $\text{K}_2\text{O}$  , 5,74 %  $\text{H}_2\text{O}$  der Theorie nach der Formel  $5 \text{K}_2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ . Aus der Summe der Oxide errechnet sich ein Wassergehalt von 10,4 Molen Wasser.

5.3) Isobarer Abbau des Kaliumparawolframates

5.31) Messungen mit der Thermowaage

5.311) Die Meßanordnung

Die folgenden Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage nach CHEVENARD durchgeführt. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der überschalenigen Neigungswaage mit mechanischer Abtastung der Balkenlage. Zur reibungsfreien Lagerung des Balkens und des Gehänges dienen dünne Wolframdrähte. Eine Öldämpfung sorgt für eine Stabilisierung gegen Schwingungen. Die maximale Belastbarkeit beträgt 10 g brutto, so daß bei einem Gewicht des verwendeten Quarztiegels von 7 g bis zu 3 g Substanz eingesetzt werden können. Durch Schwerpunktverlagerung des Waagebalkens läßt sich die Empfindlichkeit der Waage im Bereich von 0,4 bis 9,5 mm/mg variieren. Bei einer Registrierpapierbreite von 220 mm lassen sich somit Gewichts-differenzen von 55 bis 2,3 mg registrieren. Durch Auflegen von Milligrammgewichten auf der Lastseite kann der Meßbereich entsprechend erweitert und die volle Empfindlichkeit über den ganzen Belastungsbereich ausgenutzt werden. Die von einem Ausdehnungsdraht gesteuerte Heizeinrichtung gestattet eine programm-geregelte Erhitzung bis zu 1 000 °C. Die Programmtrommel, auf die aus Kunststoffolie von 2 mm Stärke ausgeschnittene Programmkurven aufgesteckt werden, hat eine Umlaufzeit von 12 oder 24 Stunden wahlweise. Um eine wesentlich längere Programmdauer und damit langsamere Aufheizung zu erreichen, wurde auf einen Vinidurzylinder von 125 x 75 mm  $\varnothing$ , der genau auf die Programmtrommel paßte, eine 3 x 3 mm tiefe Rille schraubenförmig geschnitten. Auf den Steuerbereich von 20

bis 1 000 °C konnten 51 Gänge untergebracht werden, so daß das langsamste Steuerprogramm für eine Aufheizung auf 1 000 °C eine Zeit von  $24 \times 51 = 1224$  Stunden = 51 Tage benötigte.

Der Papiervorschub des Schreibers konnte zwischen 10, 40 und 100 mm pro Stunde gewählt werden. Da das Gerät keine Aufwickelvorrichtung für den beschriebenen Schreibstreifen besitzt, dafür aber mit einer automatischen Abschaltung nach Ablauf von 30 cm Papierlänge ausgestattet ist, sind länger als 30 Stunden dauernde Versuche nicht ohne weiteres durchführbar. Deshalb wird bei Versuchen, die mehr als diese Zeit in Anspruch nehmen, der Registrierpapieranfang mit Tesafilm auf der Papierantriebstrommel festgeklebt, so daß sich das ablaufende beschriebene Papier darauf aufwickelt.

Um eine hohe Nullpunkt Konstanz auch bei Langzeitversuchen zu erreichen, wurde die Waage unter einem Abzug, dessen Zu- und Abluftkanäle verklebt waren, aufgebaut. Der gemauerte Tisch sorgte für eine ausreichende Stabilisierung gegen Erschütterungen. Bei geschlossenem Abzugsfenster konnten die Nullpunktschwankungen bei 30-tägigem Dauerbetrieb und langsamem Anstieg der Ofentemperatur auf 600 °C im Bereich von 0,5 mg gehalten werden. Außerdem wurde, um bei Langzeitversuchen eine Erwärmung des Waagebalkens durch die Wärmestrahlung des Ofens zu vermeiden, zwischen Ofen und Waagebalken eine mit Asbest belegte Holzplatte angebracht.

#### 5.312) Meßergebnisse:

Abb. 4 zeigt drei Meßkurven, die bei den Untersuchungen mit der Thermowaage bei drei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten erhalten wurden. Bei Kurve 1 betrug die Aufheiz-

geschwindigkeit 600 °C in 1 Stunde, d.i. die gleiche Geschwindigkeit, die normalerweise bei der Differential-Thermoanalyse vorgegeben wird (10 °C pro Minute). Bei der Meßkurve 2 betrug die Aufheizgeschwindigkeit 600 °C in 10 Stunden = 1 °C pro Minute. Kurve 3 zeigt das Ergebnis einer Messung mit der geringsten Aufheizgeschwindigkeit, die mit der beschriebenen Meßanordnung zu erreichen ist (600 °C in 480 Stunden = 1,25 °C pro Stunde)

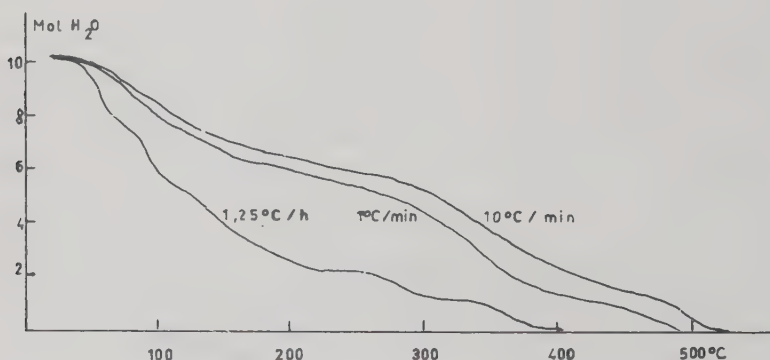


Abb. 4. Thermischer Abbau von Kaliumparawolframmat mit der Thermowaage.

Für jeden Versuch wurde eine Substanzmenge von ca 2 g eingesetzt. Der Ordinatenmaßstab in Abb. 4 ist so gewählt, daß die Anzahl der Mole Wasser angegeben wird, die das Salz jeweils gebunden enthält.

Der unterschiedliche Verlauf der drei Meßkurven beweist deutlich, wie stark die abgegebene Wassermenge von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt. So enthält z.B. das extrem langsam erhitzte Salz (Kurve 3) bei 200 °C nur noch 3 Mole H<sub>2</sub>O,

während es bei der Erhitzungsgeschwindigkeit, die üblicherweise für derartige Messungen gewählt wird (Kurve 1), bei der gleichen Temperatur noch 6,5 Mole  $H_2O$  gebunden enthält. Ausgeprägte Stufen, die sich mit Sicherheit als diskrete Hydrate deuten ließen, treten in keiner der drei Kurven auf. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß selbst bei der langsamsten Aufheizgeschwindigkeit noch keine Annäherung an einen Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Die Kurven zeigen ferner, wie vorsichtig man bei der Beurteilung von mit der Thermowaage erhaltenen Thermogrammen komplizierter Verbindungen sein muß. Bei den Kurven 1 und 2 könnte man aufgrund der kleinen Verzögerung bei der Wasserabgabe im Bereich zwischen 200 und 300 °C die Bildung eines Pentahydrates vermuten. In Kurve 3 aber, die unter Bedingungen aufgenommen wurde, bei denen am ehesten ein Gleichgewichtszustand erreicht sein kann, werden die ersten acht Mole Wasser praktisch kontinuierlich abgegeben.

Da aus dem Verlauf der Abbaukurven, die mit der Thermowaage erhalten wurden, keine Aussagen über das Auftreten von Hydratstufen gemacht werden können, weil beim Tempern des Kaliumparawolframats zu lange Zeiten zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes notwendig sind, mußte auf eine diskontinuierliche Meßmethode zurückgegriffen werden. Einzelne Substanzproben wurden bei verschiedenen Temperaturen über einen langen Zeitraum getempert, d.h. isotherm erhitzt, und die einzelnen Meßpunkte zu einem Thermogramm zusammengesetzt. Um bei dieser zeitraubenden Methode eine möglichst rationelle Untersuchungstechnik zu erreichen, wurde eine Temperanlage neu entwickelt,

die nach dem Prinzip der "Koflerschen Bank" arbeitet und mit nur vier Temperaturreglern die gleichzeitige Entwässerung von 46 Proben bei verschiedenen Temperaturen gestattet.

### 5.32) Abbau durch "isotherme Erhitzung"

#### 5.321) Die Meßanordnung

Ein Schema der Anlage, die für den Abbau des Kaliumparawolframats entwickelt wurde, zeigt Abb. 5. Als "Öfen" werden gut isolierte Aluminiumstangen verwendet, die an beiden Enden wahlweise mittels thermoelektrischer Regler oder Wassenumlaufthermostaten auf unterschiedlichen, aber konstanten Temperaturen gehalten werden. Entlang der Stangen bildet sich ein Temperaturgefälle aus, das eine ausgezeichnete Langzeitkonstanz hat. In Bohrungen senkrecht zur Stangenachse werden die Proben eingebracht. Im Bereich von 20 bis 200 °C konnten die Regelschwankungen während eines Monats bei konstanten Umgebungstemperaturen unter 0,2 °C gehalten werden. Die Einzelheiten der beiden verwendeten Bänke zeigt die Abb. 6.

Eine runde Aluminiumstange von 1300 mm Länge und 80 mm Ø wurde an beiden Enden mit je einer zentrischen, achsialen Ausdrehung von 85 x 50 mm Ø zur Aufnahme der Heiz- bzw. Kühlvorrichtungen versehen. Ein Zentrierloch im Boden (10 x 10 mm Ø) diente zur Justierung der elektrischen Heizkörper. Unmittelbar darüber wurde eine kleine Bohrung von 50 x 5,1 mm Ø für die Platinwiderstandsmeßfühler der thermoelektrischen Regler angebracht. Senkrecht zur Achse sind mit einem Abstand von 50 mm 23 Bohrungen (40 x 35,5 mm Ø) für die Aufnahme der zu temperierenden Tiegel verteilt. Die Stangen wurden mit zwei aus Asbest

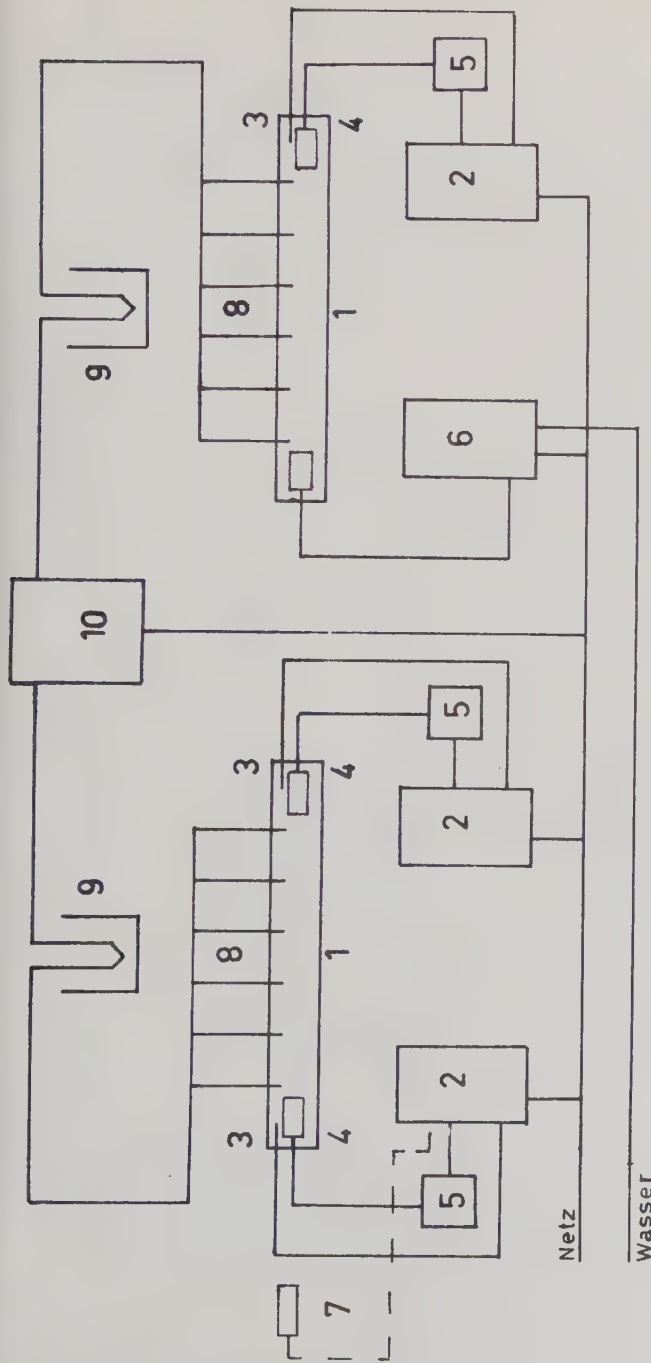


Abb. 5. Schema der Temperanlage

- 1 2 Temperbänke
- 2 3 2-Punktregler
- 3 3 Platinwiderstandsthermometer Pt 100
- 4 3 Heizkörper 1000 Watt
- 5 3 Stelltransformatoren
- 6 1 Thermostat

- 7 1 Fön
- 8 12 Chromel/Alumel-Thermoelemente (Phillips Thermocoax)
- 9 2 Dewargefäße mit Einsatz für Thermoelemente
- 10 1 elektronischer Kompensations-12fach-Punktendrucker

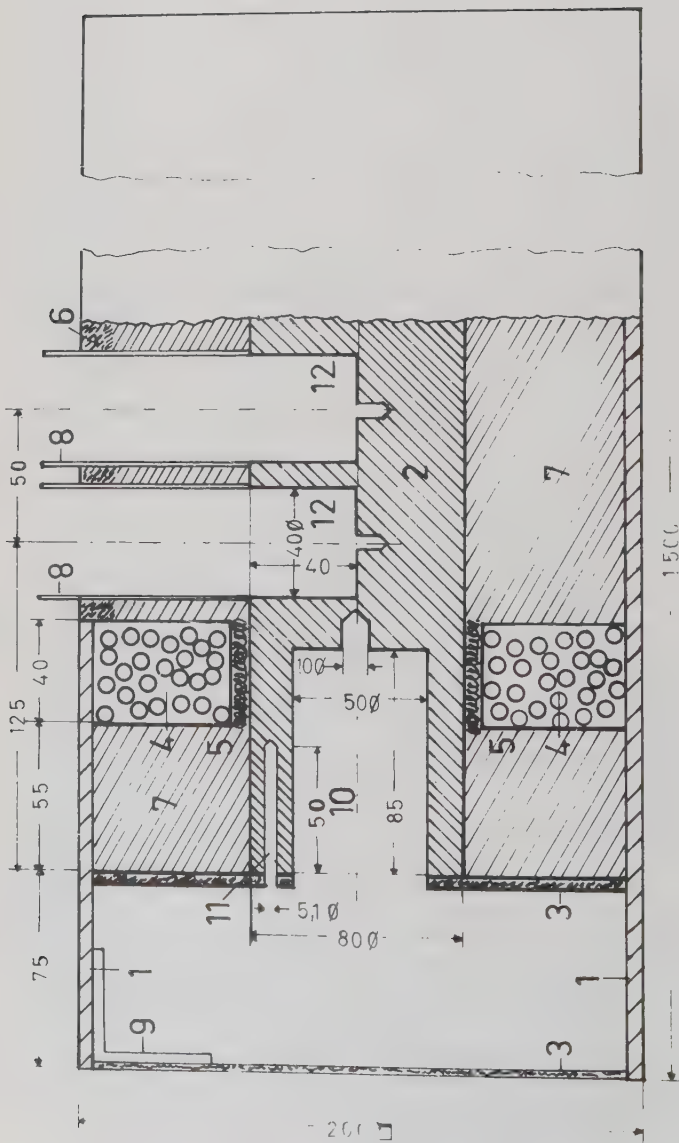


Abb. 6. Bauplan für die Temperbank.

- |   |                  |    |                        |
|---|------------------|----|------------------------|
| 1 | Eternitrohr      | 7  | Asbestmehlisolierung   |
| 2 | Aluminiumstange  | 8  | Durangelasrohr         |
| 3 | Asbestdeckplatte | 9  | Stahlwinkel            |
| 4 | Formstein        | 10 | Bohrung für Heizkörper |
| 5 | Asbestschraube   | 11 | Bohrung für Meßfühler  |
| 6 |                  | 12 |                        |

und Zement hergestellten Formsteinen in der Mitte eines quadratischen Eternitrohres (1500 x 215 x 215 x 7,5 mm), aus dessen einer Wand in der Mitte ein 80 mm breiter Streifen herausgeschnitten war, so montiert, daß die Löcherreihe unter die aufgeschnittene Wand zu liegen kam. Eine Zwischenlage aus Asbestschnur verhinderte ein Zerspringen der Formsteine durch die thermische Ausdehnung des Aluminiums. Um eine günstige Belastung zu erreichen und um zu vermeiden, daß die Stangen an den dünnsten Stellen getragen werden, wurden die Lagersteine nicht unmittelbar an den Enden der Stangen angebracht, sondern 55 mm in Richtung zur Balkenmitte versetzt. Außerdem wurde zur Stabilisierung unter die Balkenmitte noch ein halber Formstein gelegt. Auf beide Stangenenden wurde je eine Asbestplatte (200 x 200 x 5 mm), die mit je einem Loch, entsprechend der Ausdehnung und der Meßfühlerbohrung, versehen ist, aufgeschraubt. Je ein Stahlwinkel hält an beiden Enden des Eternitrohres die aufgeschnittene Seite zusammen und dient gleichzeitig zur Befestigung einer Asbestplatte als Verschuß des Balkens. Der Raum zwischen Aluminiumstange und Eternitmantel ist mit technischem Asbest ausgefüllt. In einer ersten Ausführung war der Raum oberhalb der Balkenbohrungen talförmig offengeblieben. Die Talböschungen waren mit Aluminiumfolie umwickelter Asbestpappe belegt, um Verunreinigungen des Probenraumes zu vermeiden. Es stellte sich jedoch heraus, daß, obwohl während der Versuche die offene Balkenseite mit einem Eternitstreifen lose abgedeckt war, der Wärmeverlust sehr groß war und vor allem bei höheren Temperaturen ein flacher Temperaturanstieg nicht erreicht werden konnte. Die Bohrungen für die Analysensubstan-

zen wurden darauf durch Aufsetzen von Duranglasrohrstücken mit dem gleichen Innendurchmesser geschützt, und die Balkenoberseite dann ebenfalls mit Asbest isoliert. Die äußerste Asbestschicht wurde mit Zement verfestigt. So konnte der Wärmeverlust erheblich herabgesetzt und das Temperaturgefälle längs des Balkens linearisiert werden. Während der Versuche wurden die Glasrohröffnungen mittels eines tonnenförmigen Daches aus Aluminiumfolie lose bedeckt. Ein ausreichender Schutz gegen Verunreinigungen war damit gegeben, ohne daß der Gasaustausch mit der Umgebung behindert wird.

Für die Temperierung der Balkenenden sind drei Möglichkeiten vorgesehen.

Um ein gleichmäßiges, definiertes Temperaturgefälle über den Balken zu erreichen, ist es notwendig, an dem einen Balkenende eine geregelte Wärmemenge zu- und an dem anderen Ende abzuführen. Für die Aufheizung wird in der Ausdrehung am Balkenende ein Heizsonnen-Heizkörper (Fabrikat Eichen, 1000 Watt, mit Steckerstiften) montiert, der zur elektrischen Isolierung gegen das Aluminium mit Glimmer umwickelt ist. Ein auf den Kopf des Heizkörpers aufgeschraubtes Paßstück für die Zentrierbohrung der Ausdrehung hält das Heizelement freischwebend im Balkenende. Der Heizkörper ist über einen Stelltrafo zur Einstellung des optimalen Heizstromes (gegeben durch gleichlange Ein- und Ausschaltzeiten) an die Regeleinrichtung angeschlossen. Verwendet werden Elnik-2-Punktregler mit Kreuzspulmeßwerk und induktivem Meßwertabgriff für zwei Meßbereiche (20 - 500 °C und 250 - 500 °C) in Verbindung mit 100 Ohm DIN-Platinmeßwiderständen. Die im Gerät mit eingebau-

te thermische Rückführung brauchte nicht verwendet zu werden, da die Regelschwankungen durch die große Dämpfung des Aluminiumbalkens schon so befriedigend waren und die bei Verwendung der Rückführung erhöhte Schalthäufigkeit nur zu Lasten der Lebensdauer der Schaltschütze geht.

Zur Heizung und Kühlung bei Temperaturen bis zu 50 °C wird ein Wasserumlaufthermostat verwendet. Dazu wird die Ausdehnung am Balkenende mit einem passenden Gummistopfen verschlossen, der mit zwei Bohrungen versehen ist. Durch die eine führt ein kurzes Glasrohr bis knapp durch den Stopfen, während die zweite ein längeres Rohr, das bei eingesetztem Stopfen bis fast zum Boden der Ausdehnung reicht, trägt. Beide Rohre werden an den Wasserkreislauf des Thermostaten angeschlossen. Gegen unbeabsichtigtes Herausfallen wird der Stopfen durch zwei Schrauben gesichert. Für die Temperatursteuerung dient das im Thermostaten eingebaute Kontaktthermometer.

Die Verwendung eines Thermostaten bei Temperaturen über 50 °C ist nicht empfehlenswert, weil dann der Wasserdampfdruck zu hoch wird. Die Kühlung bei Temperaturen über 50 °C erfolgt mit einem Heißluftgebläse, auf dessen Blasrohr ein Metallschlauch aufgesetzt ist, der in die Temperierbohrung des Balkens bis 5 mm vor deren Boden reicht. Die Steuerung erfolgt wie bei der elektrischen Heizung durch die Regeleinrichtung in Verbindung mit einem Widerstandmeßfühler.

Die Substanzen werden in Glühschälchen (Haldenwanger Typ 33 Nr. 0, hohe Form, 17 x 33 mm Ø), die sich wegen ihres rechteckigen Querschnittes besser als die normalen Tiegelformen eignen, in die Bohrungen der Temperanlage eingesetzt.

Zum Einstellen der Temperaturen wurden in die Bohrungen 1, 6, 11, 16, 20, 23 mit Seesand gefüllte Glühschälchen gestellt, und die Temperaturen der Sandschicht in Tiegelmittle mit Chromel/Alumel-Thermoelementen (Philipps Thermocoax 2 AB Ac 10 Ti) in Verbindung mit einem elektronischen Kompensations-12-fach-Punktendrucker registriert. Als Vergleichstemperatur für die Thermoelemente wurde eine Eiswassermischung verwendet. Die Temperaturspannungsabhängigkeit wurde durch Vergleich mit einem geeichten Anschützthermometersatz überprüft. Abb. 7 zeigt die Temperaturverteilung über die Temperatureinrichtung bei verschiedenen Temperatureinstellungen der Regler. Nach 8 Stunden Einlaufzeit hat sich das Temperaturgleichgewicht in jedem Fall eingestellt. Die Temperaturschwankungen liegen dann unter 0,5 °C und sind in vielen Fällen mit den eingesetzten Meßmitteln (Empfindlichkeit 0,15 °C) nicht zu erfassen. Bei der Wahl der an den Reglern einzustellenden Solltemperaturen für die Balkenenden ist zu beachten, daß das Temperaturgefälle nicht zu groß gemacht wird, da sonst die Inhomogenität der Temperatur innerhalb einer Bohrung zu groß wird. Die Temperaturverteilung innerhalb eines Probenraumes geht ebenfalls aus der Abb. 7 hervor. Vor Beginn einer Versuchsserie wurde die Temperatur nochmals in jedem einzelnen Bohrloch gemessen.

Bei den Abbaueversuchen wurden pro Tiegel ca 2 g Kaliumparawolframat eingewogen. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß nach dem Tempern genügend Substanz für die Differential-Thermo-Analyse sowie für die Anfertigung von Röntgen-Diffraktometer- und IR-Aufnahmen vorhanden sein muß. Der Substanz-

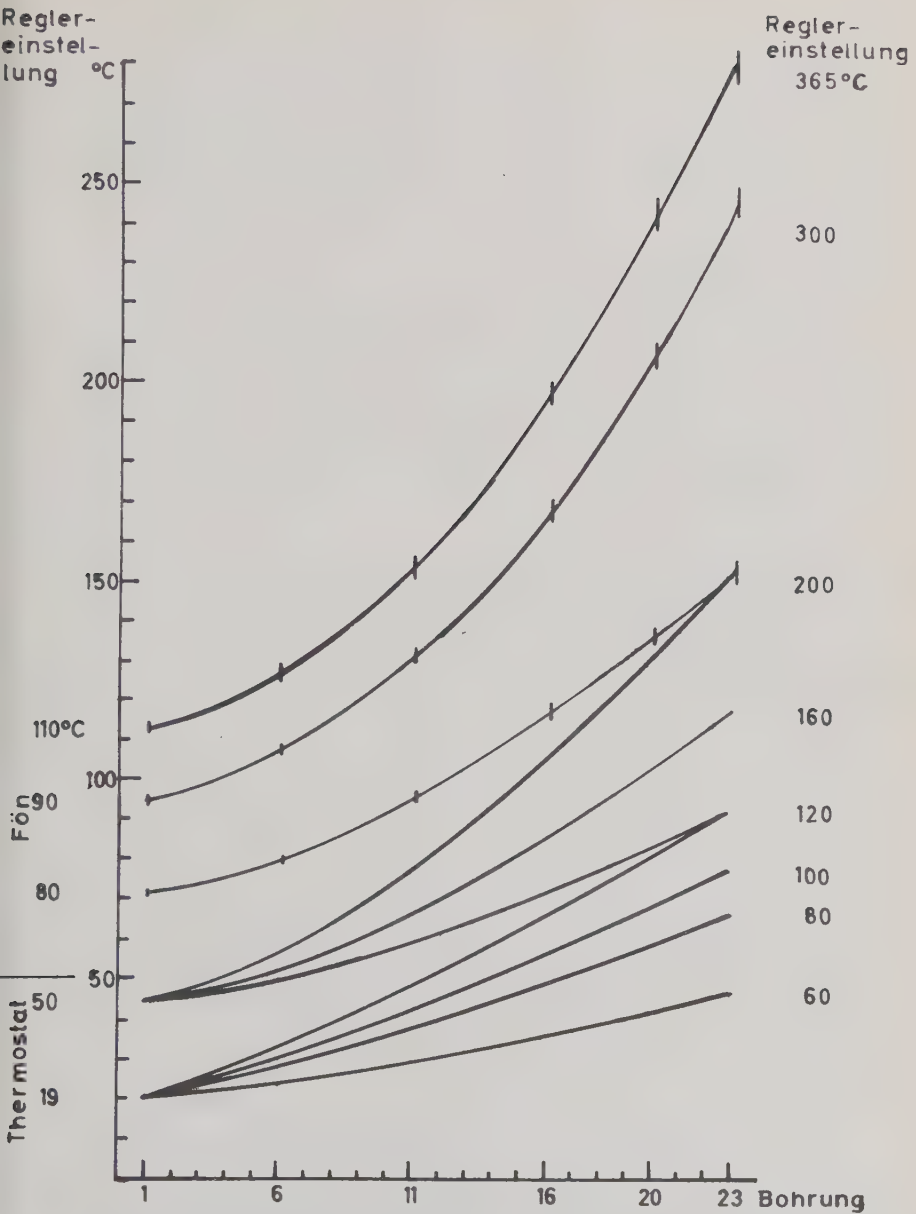


Abb. 7. Temperaturverteilung in den Temperbänken in Abhängigkeit von den an den Steuergeräten eingestellten Solltemperaturen. Die senkrechten Striche in den Kurven geben den Temperaturbereich in den jeweiligen Bohrungen an.

verbrauch ist also bei diesen Untersuchungen ganz beträchtlich (insgesamt ca 500 g). Das ist natürlich ein Nachteil dieser sonst ausgezeichneten Methode, daß sie nur für Substanzen angewendet werden kann, von denen eine genügende Menge zur Verfügung steht.

### 5.322) Meßergebnisse

Das Ergebnis der Abbauprobe in der Temperbank zeigt Abb. 8. Im Gegensatz zu den mit der Thermowaage erhaltenen Kurven zeigt diese Meßkurve deutliche Stufen. Die Wassermoleküle sind im Kaliumparawolframat offensichtlich nicht gleich fest gebunden.

Allerdings sind die Temperaturbereiche, innerhalb deren der Wassergehalt konstant ist, sehr eng, so daß man kaum von "stabilen" Hydratstufen sprechen kann. Am ehesten ist mit der Bildung eines Penta-, eines Di- und eines Monohydrates zu rechnen. Die Proben, die im Bereich von 110 bis 138 °C getempert wurden, haben alle die gleiche Zusammensetzung  $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 5 H_2O$ . In einem ebenso breiten Temperaturbereich (180 bis 211 °C) tritt eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 2 H_2O$  auf. Die zwischen 220 und 260 °C getemperten Proben haben konstant die Zusammensetzung  $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot H_2O$ . Interessant ist der Vergleich der Meßkurve mit den Ergebnissen, die beim Abbau des Natriumparawolframates,  $5 Na_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 28 H_2O$ , durch "isotherme Erhitzung" von W. REICH (17) erhalten wurden. (Abb. 9)

Auch bei diesem Salz beobachtet man eine ausgeprägte Stufe bei einem Gehalt von 2 Molen  $H_2O$ . Das Temperaturgebiet, in dem diese Stufe gebildet wird, liegt allerdings etwas niedriger (143 bis 191 °C). Auch die Bildung eines Monohydrates zeichnet

mol H<sub>2</sub>O

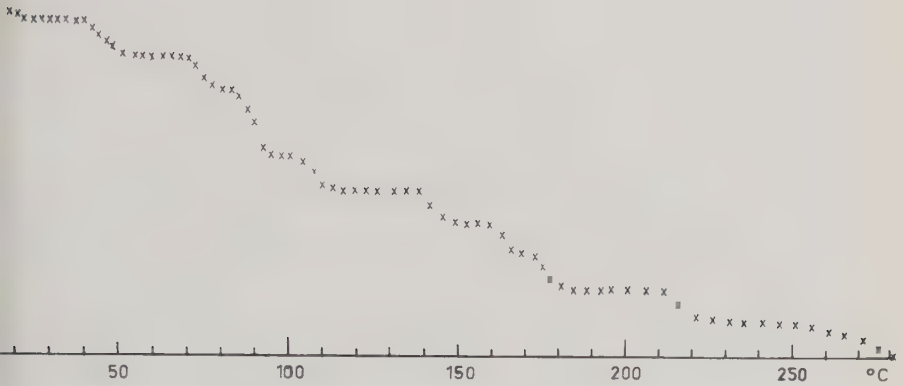


Abb. 8. Thermischer Abbau von Kaliumparawolframat-10-Wasser durch "isotherme Erhitzung".

mol H<sub>2</sub>O

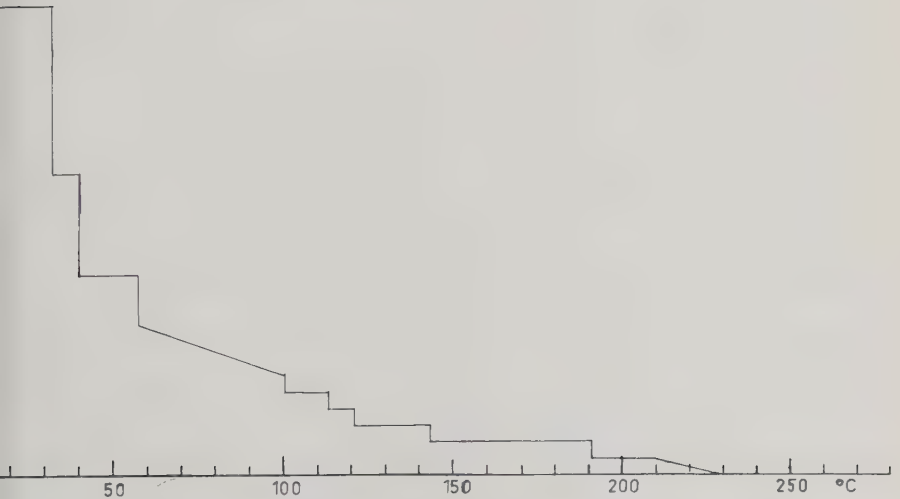


Abb. 9. Thermischer Abbau von Natriumparawolframat-28-Wasser durch "isotherme Erhitzung". Nach W. Reich (17).

sich beim Abbau des Natriumsalzes ab. Proben mit dieser Zusammensetzung wurden beim Tempern zwischen 191 und 210 °C erhalten. Eine Pentahydratstufe ist beim Natriumsalz nur ganz schwach ausgeprägt (100 bis 113 °C).

Obwohl das Kaliumsalz das letzte Wasser erst bei 280 °C abgibt, während das Natriumsalz bereits bei 230 °C völlig wasserfrei erhalten wurde, und obwohl die einander entsprechenden Hydratstufen in unterschiedlichen Temperaturbereichen entstehen, ist der Kurvenverlauf beim Abbau der beiden Salze zumindest im letzten Teil der Meßkurven, also bei einem Gehalt von 5 Molen  $H_2O$  doch sehr ähnlich, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß die Wassermoleküle, die erst bei höheren Temperaturen abgegeben werden, im Kristallgitter in Koordination zum Anion stehen. Selbstverständlich können aufgrund der Meßkurven allein noch keine Aussagen gemacht werden, auf welche Art die Wassermoleküle gebunden sind, zumal sich die gesamte Wasserabgabe, auch beim Kaliumsalz, über einen verhältnismäßig engen Temperaturbereich erstreckt.

Rückschlüsse von der Temperatur, bei der ein Wassermolekül abgegeben wird, auf dessen Bindungszustand im Kristall sind ohnehin recht schwierig. Zwar gilt ziemlich häufig die Regel, daß Kristallwasser bei niedrigen Temperaturen (bis etwa 160 °C) abgegeben wird, während bei Strukturwasser, das in Form von OH-Gruppen vorliegt, erst oberhalb ca 160 °C eine Wasserabgabe zu erwarten ist. Von dieser Regel sind aber bereits sehr viele und zum Teil ganz extreme Ausnahmen bekannt. So liegt z.B. in dem wasserhaltigen Lithiumwolframat,  $Li_2WO_4 \cdot 4/7 H_2O$ , dessen Struktur auf röntgenographischem Wege kürzlich von A. HÜLLEN (36

aufgeklärt wurde, das Wasser zweifellos in Form von Wassermolekülen im Kristallgitter vor. Dennoch wird dieses Wasser beim Erhitzen erst oberhalb 500 °C abgegeben, weil es allseitig so eng von anderen Atomen umgeben ist, daß es erst nach dem völligen Zusammenbrechen des Kristallgitters abgegeben werden kann.

Umgekehrt sind Verbindungen bekannt, die zweifellos Wasser in Form von OH-Gruppen gebunden enthalten und dennoch dieses Wasser bereits bei sehr niedrigen Temperaturen verlieren.

Besonders bemerkenswert an der Abbaukurve des Kaliumparawolframates der Zusammensetzung  $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 10,4 H_2O$  ist noch, daß bei längerem Tempern bereits bei 20 °C 0,4 Mole Wasser abgegeben werden und dann bis 40 °C ein Dekahydrat vorliegt. Wenn ein bei Raumtemperatur dargestelltes Kaliumparawolframat mehr als 10 Mole Wasser enthält, ist also anzunehmen, daß dieses überschüssige Wasser nur adsorptiv gebunden ist. Die Formel des Salzes ist demnach nicht  $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 11 H_2O$ , wie von vielen Autoren angegeben wird, sondern:



Von den getemperten Proben wurden einige ausgewählt und zwar diejenigen, die in Bezug auf ihre Zusammensetzung möglichst genau stöchiometrischen Hydraten entsprechen. Es handelte sich dabei um die Proben, die bei 31, 69, 82, 102, 138, 161, 210, 255 °C getempert wurden. In den Fällen, in denen viele bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Proben gleicher Zusammensetzung zur Verfügung standen, wurden diejenigen gewählt, die bei einer verhältnismäßig hohen Temperatur behandelt wurden, in der Annahme, daß sie strukturell am gleichmäßigsten aufge-

baut sind. An diesen Substanzen wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen (DTA, Röntgenanalyse und IR-Spektren) durchgeführt.

#### 5.4) Differential-Thermo-Analysen

##### 5.4.1) Meßanordnung

Die Differential-Thermo-Analysen wurden mit dem Steuer- und Registriergerät zur Differential-Thermo-Analyse der Firma Hartmann und Braun in Verbindung mit dem Rohrofen PC 3 am He- und Senkgestell der Firma Heraeus und Platinhülsen-Meßköpfen nach Linseis durchgeführt. Die Anlage gestattet eine genau lineare Auf- und Abheizung des Versuchsraumes mit beliebig wählbaren Geschwindigkeiten. Die von den Platin/Platin-Rhodium DIN-Thermoelementen der Meßköpfe abgegebenen Thermospannungen können mit drei verschiedenen Empfindlichkeiten vom Fallbügel-Kompensationsschreiber des mit mehrfacher Nullpunktunterdrückung ausgestatteten Registrierteils aufgezeichnet werden: 2 Meßbereiche sind mit einer maximalen Empfindlichkeit von  $\pm 0,025$  mV pro 120 mm Schreibbreite für Differenztemperaturmessungen und 1 Meßbereich mit einer maximalen Empfindlichkeit von 0,5 mV pro 120 mm Schreibbreite für Absoluttemperaturmessung vorgesehen.

Die genau in der Mitte des Ofens justierten Meßköpfe haben je einen Raum für Analysen- und Vergleichssubstanz von 16 x 8 mm Ø, der jeweils zu 3/4 mit den im Mörser unter Luftabschluß (in einem Polyäthylenbeutel) feingeriebenen Substanzen gefüllt wurde. Als Aufheizgeschwindigkeit wurde die in der Differential-Thermo-Analyse allgemein übliche von 10 °C/min

verwendet. Registriert wurde die Differenztemperatur mit den beiden Empfindlichkeiten von  $\pm 0,05$  mV und  $\pm 0,25$  mV, um bei mehrfacher Nullpunktversetzung einen besseren Überblick zu haben. Für die Absoluttemperaturaufzeichnung wurde eine Empfindlichkeit von 5 mV gewählt, so daß Temperaturen bis 600 °C ohne Meßbereichumschaltung auf der Schreibpapierbreite aufgezeichnet werden konnten. Die erhaltenen Meßkurven wurden auf Millimeterpapier kopiert.

#### 5.42) Meßergebnisse

Von jeder getemperten Probe wurde eine Differential-Thermo-Analyse angefertigt. Eine Auswahl charakteristischer Kurven zeigt die Abb. 10. Die Ausgangssubstanz zeigt ein großes endothermes Minimum mit je einer kleinen Ausbuchtung in beiden Flanken. Es folgen drei beinahe selbstständige kleinere Minima und ein weiteres, das "explosionsartig" in einen exothermen Peak übergeht. Die Kurven der Abbauprodukte zeigen kaum eine Beziehung zu den scheinbaren Hydratstufen. Das große Minimum verschwindet beinahe kontinuierlich, wobei sich das eigentliche Minimum etwas zu tieferen Temperaturen hin verschiebt. Nur die letzten fünf Wasser scheinen einigermaßen diskret abgegeben zu werden und deuten wirklich Hydratstufen an. Die Abgabe des letzten Wassermoleküls ist mit einem sehr großen Energieumsatz verbunden. Es muß zu einem totalen Zusammenbruch der Struktur kommen, und bei der Bildung der neuen Phase wird weit mehr Energie freigesetzt, als zur Abspaltung und Verdampfung des letzten Wassers notwendig ist. Von den bisher untersuchten Parawolframaten zeigt ein ähnliches Verhalten andeutungsweise nur das Calcium-, Strontium-, und das Bariumsalz Abb. 11 (W. REICH (37)).

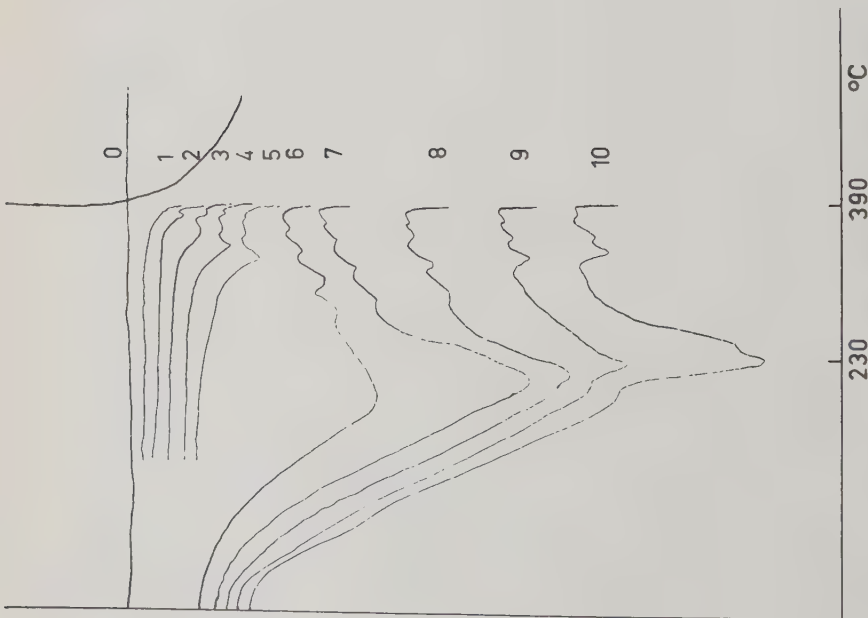


Abb. 10. D.-T.-Analysen der Entwässerungs-  
Produkte des Kaliumparawolframates. Die  
Zahlen geben den Wassergehalt in Molen an.



Abb. 11. D.-T.-Analysen von Alkali- und  
Erdalkaliparawolframaten. Nach W. Reich

5  $\text{Na}_2\text{O}$  12  $\text{WO}_3$  28  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{K}_2\text{O}$  12  $\text{WO}_3$  11  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{Li}_2\text{O}$  12  $\text{WO}_3$  33  $\text{H}_2\text{O}$

5  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  12  $\text{WO}_3$  11  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{Rb}_2\text{O}$  12  $\text{WO}_3$  43  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{Cs}_2\text{O}$  12  $\text{WO}_3$  29  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{SrO}$  12  $\text{WO}_3$  28  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{BaO}$  12  $\text{WO}_3$  33  $\text{H}_2\text{O}$

5  $\text{ZnO}$  12  $\text{WO}_3$  36  $\text{H}_2\text{O}$

Um festzustellen, ob die Entwässerung des Kaliumparawolframates Strukturänderungen oder Phasenumwandlungen hervorruft, wurden von den auf verschiedenen Wassergehalt getemperten Proben Röntgendiffraktogramme aufgenommen.

#### 5.5) Röntgendiffraktometeraufnahmen

##### 5.51) Die Durchführung der Messungen

Die Streuung der Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung an den im Achatmörser gepulverten Produkten wurde mit dem Diffraktometer Müller-Mikro 111 untersucht. Der Objektträger wurde mit Aluminiumfolie abgedeckt, um eine Änderung des Wassergehaltes während der Messungen zu vermeiden.

##### 5.52) Meßergebnisse

Die auf diese Weise erhaltenen Diffraktometeraufnahmen geben leider keine Auskunft über evtl. Strukturänderungen beim Abbau des Kaliumparawolframates. Das Salz erwies sich als ein äußerst unbrauchbares Objekt für röntgenographische Untersuchungen. Bereits das Ausgangsprodukt, nämlich das Dekahydrat, besitzt einen sehr geringen Ordnungsgrad. Das Diffraktogramm zeigt stark verbreiterte Reflexe und eine hohe Untergrundschwärzung. Beim Tempern wird der Ordnungsgrad noch ständig verringert. Das Pentahydrat ist bereits fast röntgenamorph, und es treten im Diagramm nur noch wenige breite Reflexe mit geringer Amplitude auf. Erschwerend für eine Auswertung kommt ferner hinzu, daß starke Textureffekte auftreten. Das Kaliumparawolframat kristallisiert in einem Schichtgitter, und es läßt sich nicht vermeiden, daß sich die Kristalle beim Aufbringen der Substanz auf dem Probenträger ordnen. Wie groß

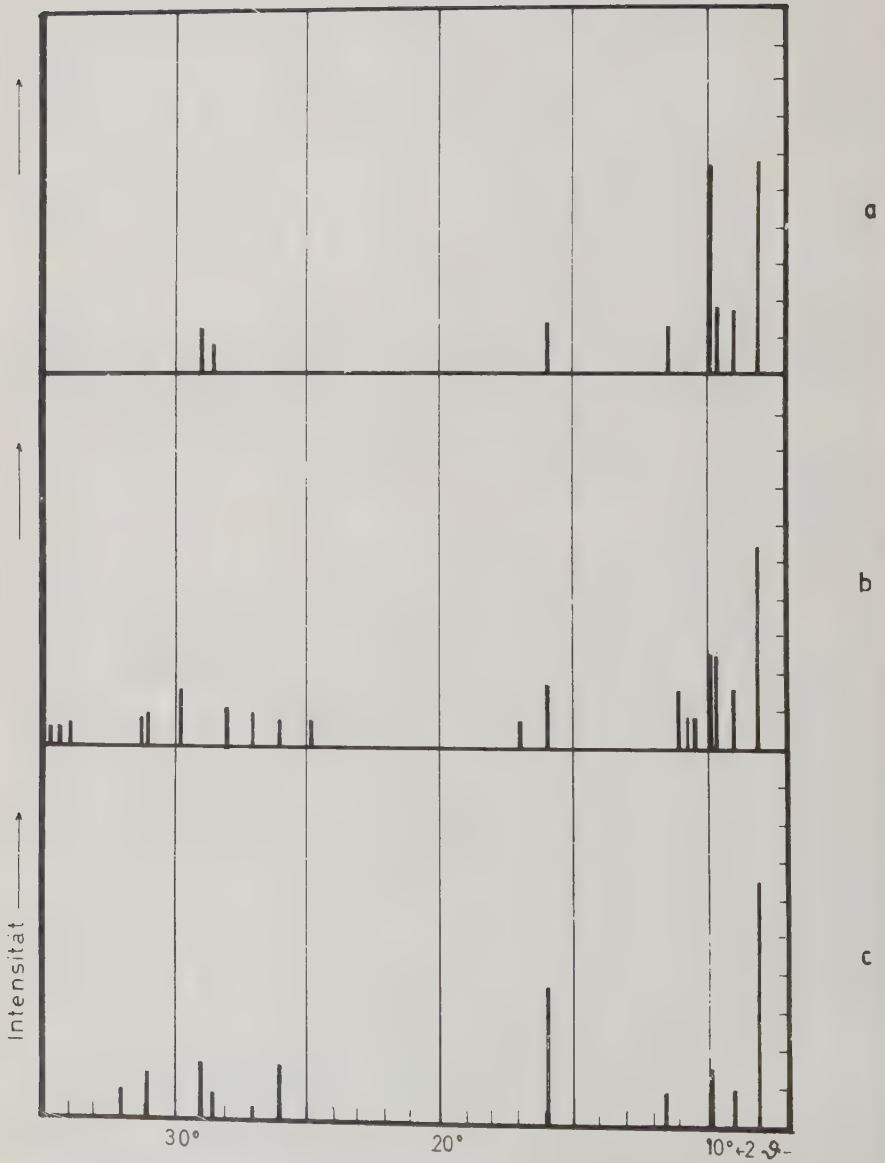


Abb. 12. Röntgendiffraktogramme von Kaliumparawolframat-10-Wasser.

die Textureffekte sind, geht aus der Abb. 12 hervor. Sie zeigt die Ergebnisse von drei Röntgendiffraktometeraufnahmen, die von ein und derselben Substanz erhalten wurden.

Wegen der Textureffekte ist zu erwarten, daß auch Elektronenbeugungsversuche zu keinem sinnvollen Ergebnis führen können.

## 5.6) Infrarot-Spektren

### 5.61) Durchführung der Messungen

Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrographen IR 7 der Firma Beckmann aufgenommen. Die Substanzen wurden jeweils 10 Minuten in der Kolloid-Achatkugelmühle gemahlen und 10 Minuten im Vibromischer mit Kaliumbromid gemischt. Aus der Mischung wurden die üblichen Preßlinge hergestellt. Vergleichsaufnahmen mit Nujol zeigten keine Abweichungen.

### 5.62) Meßergebnisse

Abb. 13 zeigt das IR-Spektrum des Kaliumparawolframats-10-Wasser über den gesamten Meßbereich des verwendeten Aufnahmeapparates (600 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ ). Banden treten in drei Frequenzbereichen auf: Die Banden im Bereich zwischen 600 und  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind W-O-Schwingungen, zwischen  $1550$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  OH-Deformationsschwingungen und zwischen  $3000$  und  $3700\text{ cm}^{-1}$  HOH- bzw. OH-Valenzschwingungen zuzuordnen.

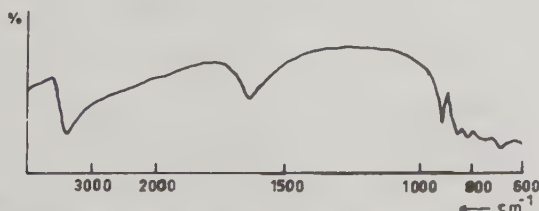
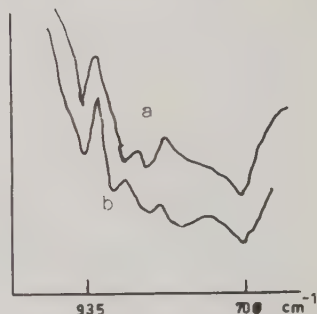


Abb. 13. IR-Spektrum des Kaliumparawolframates-10-Wasser.

Ein Vergleich der Banden im W-O-Schwingungsbereich mit denen des Natriumparawolframats-28-Wasser beweist, daß beide Salze die gleiche Polyanionenstruktur besitzen (Abb. 14).

Abb. 14. IR-Spektrum von Kaliumparawolframats-10-Wasser (a) und Natriumparawolframats-28-Wasser (b) im Bereich der W-O-Schwingungen von  $600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ .



Da Strukturdaten auf röntgenographischem Wege bisher nur vom Natriumsalz erhalten wurden, ist dieser Beweis äußerst wichtig, wenn die Ergebnisse von Untersuchungen am Kaliumparawolframats in Beziehung zu den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse gebracht werden sollen. Es ist durchaus nicht vor auszusetzen, daß die Anionenstrukturen des Kalium- und des Natriumparawolframates gleich sind, da ja bekannt ist, daß in wäßriger Lösung mindestens drei verschiedene Parawolframationen auftreten.

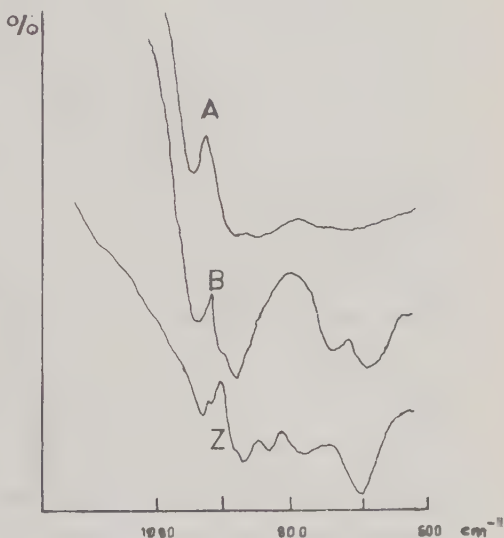
Daß das IR-Spektrum tatsächlich eine Entscheidung gestattet, ob die Salze das gleiche Anion enthalten oder nicht, geht aus Abb. 15 hervor. Wie bereits erwähnt, ist es kürzlich geglückt, kristallisierte Salze der Parawolframsäuren A und B darzustellen. Abb. 15 a zeigt das Spektrum des Ammoniumparawolframates A, Abb. 15 b das des Ammoniumparawolframates B und Abb. 15 c das IR-Spektrum (jeweils Ausschnitte im Wellenzahlbereich zwischen  $600$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) des Ammoniumparawolf-

ramates Z, das aus wäßriger Lösung darstellbar ist. Das Ammoniumparawolframat A läßt sich durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-säure-tetraäthylester in Gegenwart von Ammoniak, das Ammoniumparawolframat B durch Hydrolyse des gleichen Esters in Gegenwart von Ammoniumazetat darstellen.

Abb. 15a. IR-Spektrum von  
Ammoniumparawolframat A

Abb. 15b. IR-Spektrum von  
Ammoniumparawolframat B

Abb. 15c. IR-Spektrum von  
Ammoniumparawolframat Z



Das Spektrum des Ammoniumparawolframates Z ist offensichtlich identisch mit den Spektren des aus wäßriger Lösung dargestellten Natrium- und Kaliumparawolframates. Die Spektren der Parawolframate A und B sind dagegen sowohl von diesen als auch untereinander grundverschieden, und zwar sowohl in Bezug auf die Bandenlage, als auch in der Intensitätsfolge. Das IR-Spektrum stellt also wirklich ein ausgezeichnetes Kriterium dar, um zu entscheiden, ob polywolframsaure Salze gleiche Anionenstruktur besitzen.

Die genaue Ausmessung des Spektrums des Kaliumparawolframat-10-wasser ergibt eine breite Bande mit einem Maximum bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  und eine fast ebenso breite Bande um  $1625\text{ cm}^{-1}$ . Beide Banden scheinen etwas aufgespalten zu sein und einige kleine Schultern zu haben. Im Gebiet der W-O-Schwingungen beobachtet man vier deutliche Banden bei 935, 875, 835 und  $705\text{ cm}^{-1}$  und ganz schwache Banden bei 770 und  $625\text{ cm}^{-1}$ .

Das IR-Spektrum des Kaliumparawolframates wurde in der Literatur bisher erst einmal gezeigt. Es ist in einer Arbeit von O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL, W. HÖLTJE und E. SCHWARZMANN abgebildet (38). Obwohl bei dem dort gewählten Abbildungsmaßstab eine ganz genaue Festlegung der Banden nicht möglich ist, scheint das Spektrum mit dem der eigenen Messungen identisch zu sein.

Mehr Literaturangaben existieren über IR-Spektren des Natriumparawolframates. V.Y. KABANOW und V.I. SPICYN (39) geben im Bereich der W-O-Schwingungen Banden bei 935, 890, 867, 827, 767 und  $700\text{ cm}^{-1}$  an, A.A. BABUSCHKIN, G.V. YUKNEVICH, Y.F. BEREZKINA und V.I. SPICYN (40) bei 945, 935, 890, 870, 836, 803, 744 und  $704\text{ cm}^{-1}$ .

Die genannten Autoren beschäftigen sich aber nur am Rande mit dem Gebiet der W-O-Schwingungen, sie versuchen vielmehr aufgrund der Lage der OH-Valenz- und hauptsächlich der OH-Deformationsbanden zu Aussagen über die Art der Wasserbindung im Parawolframat zu kommen. Die russischen Autoren finden neben den bereits genannten noch andere Banden und schließen daraus auf das Vorhandensein von  $\text{H}_2\text{O}^+$  im Parawolframation.

G.V. YUKNEVICH stützt diese Aussage auf die Entdeckung einer Bande bei  $3120\text{ cm}^{-1}$ , V.Y. KABANOW glaubt, daß eine Bande bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  durch  $\text{H}_2\text{O}^+$  hervorgerufen wird. Der selbe Autor nimmt ferner an, daß eine Bande bei  $1388\text{ cm}^{-1}$  auf die Anwesenheit von OH-Gruppen im Parawolframat zurückzuführen ist.

In den jetzt aufgenommenen Spektren des Kaliumparawolframates sind weder bei  $3120$  noch bei  $1388$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  Banden zu erkennen. Auch bei den Messungen von O. GLEMSER und Mitarbeiter (41) traten diese Banden nicht auf.

Die IR-Spektren von teilweise und völlig entwässertem Natriumparawolframat sind auch bereits untersucht worden, aber auch bei diesen Untersuchungen wurde hauptsächlich Wert auf die Betrachtung der OH-Valenz- und Deformationsbanden gelegt. Die Deutungen, die von den einzelnen Autoren aufgrund der IR-Spektren über die Art der Wasserbindung im Parawolframat gegeben werden, weichen stark voneinander ab. Die Hoffnungen, die vor einigen Jahren noch bestanden, aus der Lage und Intensität von OH-Banden auch bei komplizierten Verbindungen Aussagen über die Art der Wasserbindung machen zu können, haben sich in der letzten Zeit sehr verringert. Auch O. GLEMSER, der sich sehr eingehend mit dieser Frage beschäftigt hat, kommt in seiner neuesten Arbeit zu dem Schluß, daß eine Entscheidung darüber, ob neben dem zweifelsfrei vorhandenen Kristallwasser noch OH-Gruppen in Isopolywolframaten vorhanden sind, auf diesem Wege nicht möglich ist, sondern mit Hilfe des kernmagnetischen Protonenresonanzspektrums getroffen werden sollte.

Die jetzt am Kaliumparawolframat durchgeführten Messungen zeigen jedoch, daß die IR-Spektren sehr wohl bei der Beantwor-

tung dieser Frage nützlich sein können, wenn man nicht nur die kristallwasserhaltigen Salze, sondern auch ihre Abbau-  
produkte untersucht und dabei hauptsächlich das Gebiet der  
W-O-Banden betrachtet.

Abb. 16 zeigt den Ausschnitt der IR-Spektren von entwäs-  
serten Proben des Kaliumparawolframats mit verschiedenem  
Wassergehalt im Wellenzahlbereich von 600 bis  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Es  
ist deutlich zu erkennen, daß vom Dekahydrat bis zum Mono-  
hydrat die gleichen Banden auftreten. Erst das völlig ent-  
wässerte Produkt zeigt ein anderes Spektrum, und es treten  
Banden bei 640, 725, 770, 800, 864, 900 und  $925\text{ cm}^{-1}$  auf.

Wenn das Kaliumparawolframat mehr als ein Wassermolekül  
in Form von OH-Gruppen gebunden enthalten würde, müßte sich  
auch das Spektrum bereits bei den Proben, die mehr als 1 Mol  
Wasser enthalten, gegenüber dem des Dekahydrates verändert  
haben. Ein Austritt von Wasser, das als OH-Gruppe im Anion  
vorliegt, muß eine Änderung von Wolfram-Sauerstoff-Abständen  
zur Folge haben, die sich mit Sicherheit im IR-Spektrum er-  
kennen ließen. Daß eine Änderung im Spektrum erst beim Über-  
gang vom Monohydrat zum Anhydrat auftritt, ist nur dadurch  
zu erklären, daß das Parawolframation nur 1 Mol Strukturwas-  
ser enthält.

Die OH-Deformations- und Valenzbanden ändern sich beim  
Entwässern des Kaliumparawolframates nur geringfügig. Abb. 16a  
und 16b zeigen Ausschnitte aus dem IR-Spektrum der Kaliumpara-  
wolframate mit verschiedenem Wassergehalt im Wellenzahlbereich  
von  $1550\text{ bis }1700\text{ cm}^{-1}$  und von  $3000\text{ bis }3700\text{ cm}^{-1}$ . Mit abneh-  
mendem Wassergehalt der Proben werden die "Wasserbanden" et-

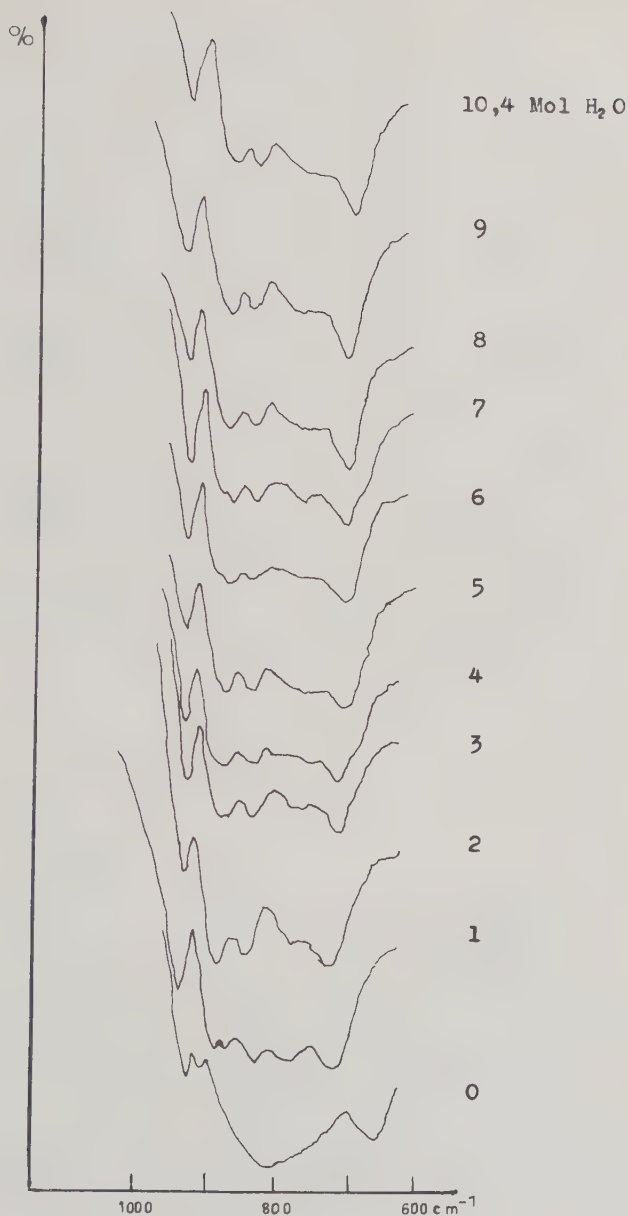


Abb. 16. IR-Spektren der Entwässerungsprodukte von Kaliumparawolframat-10-Wasser im Wellenzahlenbereich der W-O-Schwingungen von 600 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

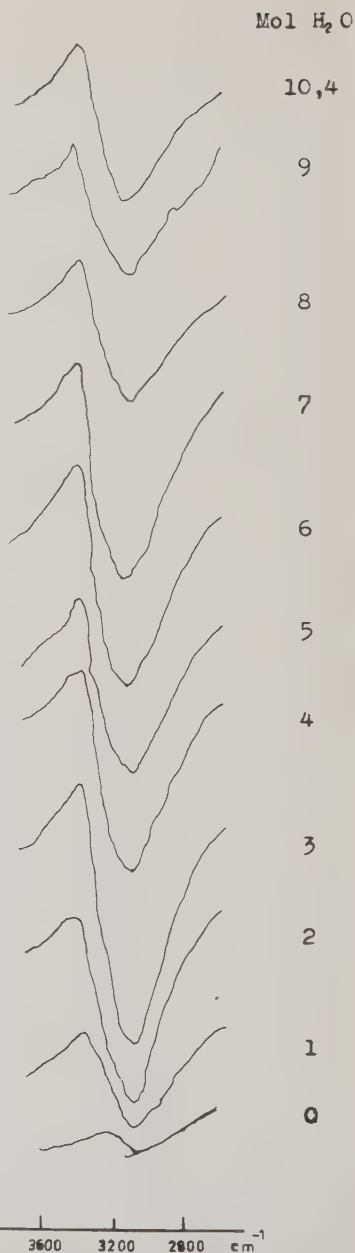
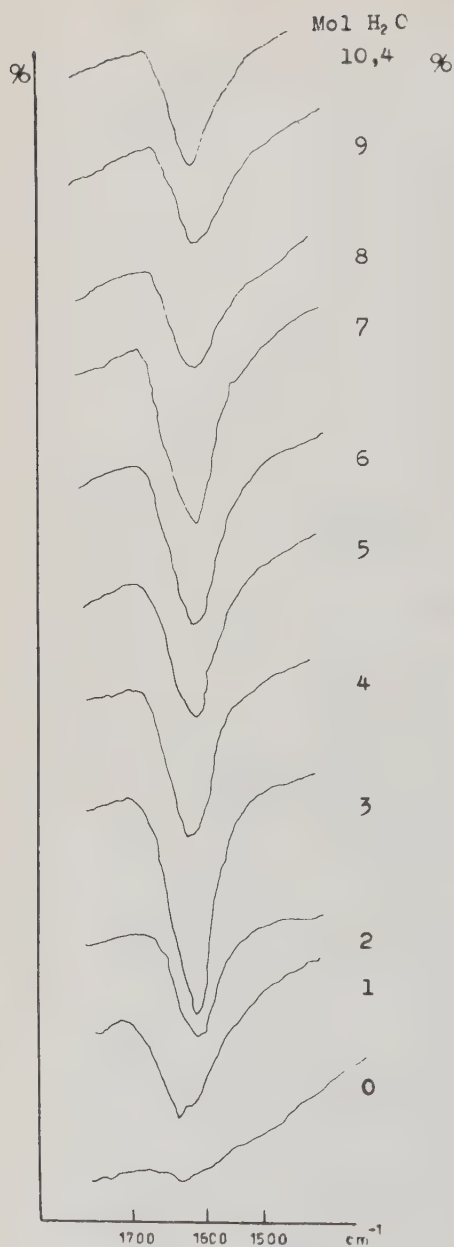


Abb. 16a. IR-Spektrum der Entwässerungsprodukte von Kaliumparawolframat-10-Wasser im Bereich der OH-Deformationsschwingungen  $1550 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ .

was spitzer und schmaler, die Höhe der Banden nimmt aber zuerst nicht ab, sondern eher zu. Erst vom 5-Hydrat ab kann man beobachten, daß die Fläche unter den Banden mit abnehmendem Wassergehalt annähernd gleichförmig abnimmt. Eine Angabe der Menge des gebundenen Wassers ist also aufgrund von IR-Spektren nur in sehr begrenztem Umfange möglich. Das Maximum der OH-Valenz- und -Deformationsbanden verschiebt sich nicht in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Proben. Aus der Betrachtung dieser Banden ergeben sich also keine Anhaltspunkte dafür, daß die Wassermoleküle im Kaliumparawolframat verschiedenartig gebunden sind.

Die ganz geringen Andeutungen von OH-Valenz- und Deformationsbanden beim völlig entwässerten Produkt sind sicher darauf zurückzuführen, daß die Probe beim Mörsern etwas Wasser adsorbiert hat.

## 6.) Zusammenfassung

Parawolframate enthalten stets mehr oder weniger Wasser gebunden. Um die Struktur der Parawolframate zu erkennen, ist es notwendig zu wissen, welcher Anteil davon in Form von OH-Gruppen, also als Strukturwasser, vorliegt. Aus diesem Grunde wurde der isobare Abbau des Kaliumparawolframates,  $5 K_2O \cdot 12 WO_3 \cdot 10 H_2O$ , untersucht.

Anfangs durchgeführte Abbauprobversuche mit der Thermowaage hatten keinen praktischen Erfolg, weil sich bei der Entwässerung des Kaliumparawolframats nur sehr langsam ein Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck der Umgebung einstellt. Obwohl es durch geeignete apparative Änderungen gelang, die Aufheizgeschwindigkeit bei der Thermogravimetrie auf einen sehr niedrigen Wert herabzusetzen ( $0,03 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{Min}$ ), konnte nur eine nahezu kontinuierliche Wasserabgabe bei Temperaturerhöhung beobachtet werden. Der Abbau mußte deshalb diskontinuierlich durchgeführt, d.h. es mußten einzelne Substanzproben über einen langen Zeitraum bei verschiedenen Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz getempert werden. Um diese Untersuchung rationell durchführen zu können, wurde eine Temperbank entwickelt, die die gleichzeitige Erhitzung von 46 Substanzproben auf verschiedene Temperaturen bei Verwendung von nur vier geregelten Heizquellen bzw. Kühlvorrichtungen gestattet. Die Temperbank besteht aus einem Aluminiumbalken, in den in regelmäßigen Abständen mit Substanz gefüllte Tiegel eingesetzt werden können. An den Balkenenden angebrachte Heiz- bzw. Kühlvorrichtungen sorgen für ein konstantes Temperaturgefälle entlang des Balkens.

Das auf diese Weise erhaltene Thermogramm zeigt, daß das Wasser vom Kaliumparawolframat doch stufenweise abgegeben wird. Allerdings erhält man nur innerhalb sehr enger Temperaturbereiche Proben gleichen Wassergehaltes.

Von den getemperten Proben wurden dann Differential-Thermo-Analysen durchgeführt sowie Röntgendiffraktogramme und IR-Spektren aufgenommen.

Von den Effekten der Differential-Thermo-Analyse lassen sich nur den letzten fünf Abbaustufen je ein endothermer Peak zuordnen. Die Effekte der ersten Stufen zeigen dagegen keinen erkennbaren Zusammenhang mit Hydratbereichen.

Die IR-Spektren der einzelnen Abbauprodukte lassen erkennen, daß nur e i n Wassermolekül im Kaliumparawolframat in Form von OH-Gruppen gebunden sein kann, da sich erst während der Abgabe dieses letzten Wassermoleküls das Spektrum im Gebiet der W-O-Schwingungen grundlegend ändert. Die Betrachtung der eigentlichen "Wasserbanden", nämlich der OH-Valenz- und Deformationsbanden, gestattet keine Aussagen über die Art der Wasserbindung.

Durch den Befund, daß das Parawolframat nicht mehr als 1 Mol Strukturwasser besitzt, wird das aufgrund röntgenographischer Daten von LIPSCOMB vorgeschlagene Modell für den Bau des Parawolframatkomplexes im festen Zustand stark gestützt.

## 7.) L i t e r a t u r

- 1) A. Laurent, Ann. Chim. Phys. [3], 21, 54 (1847)  
J. pr. Ch. 42, 116 (1847)  
C. r. 25, 583 (1847)
- 2) I. Lindqvist, Acta Cryst. 5, 667 (1952)
- 3) K.F. Jahr, J. Fuchs und P. Witte, Angew. Chem. 76, 581 (1964)
- 4) D.L. Kepert, Progreß in Inorg. Chemistry, Bd. IV, S. 262  
Interscience Publishers, New York (1962)
- 5) H. Ressel, Dissertation Technische Universität Berlin (1961)
- 6) G. Jander und F. Exner, Z. phys. Chem. Abt. A 187, 149 (1940)
- 7) J. Fuchs, Mitteilung aus dem Institut f. Anorganische Chemie  
der Freien Universität Berlin. Veröffentlichung  
in Vorbereitung
- 8) R. Kubens, Dissertation Humboldt-Universität Berlin (1952)
- 9) G. Jander und U. Krüerke, Z. anorg. allg. Chem. 265, 244  
(1951)
- 10) O. Glömser und W. Höltje, Z. Naturforsch. 20 b, 492 (1965)
- 11) J.F. Keggin, Nature (London) 131, 909 (1933); 132, 351 (1933)  
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 144, 75 (1934)  
J.F. Keggin und J.W. Illingsworth, J. chem. Soc. (London)  
1935, 575
- 12) E.F. Anthon, J. pr. Ch. 35, 247 (1845)
- 13) W. Lotz, J. pr. Ch. 63, 209 (1854)  
Lieb. Ann. 91, 49 (1854)
- 14) W. Gibbs, Am. Chem. J. 1, 1 und 217 (1879/80)
- 15) R. Haberecht, Dissertation Technische Universität Berlin  
(1956)

- 16) I.D. Kolli, G.N. Pirogova und V.I. Spicyn, Zhur. neorg. Khim. 1, 460 (1956)
- 17) W. Reich, Dissertation Freie Universität Berlin 1960
- 18) W.N. Lipscomb, Inorg. Chem. 4, 132 (1965)
- 19) A. Miolatti, J. prakt. Chem. [2] 77, 417 und 439 (1907)
- 20) H. Copeaux, Ann. Chim. Phys. [8] 17, 251 (1909)
- 21) A. Rosenheim, Z. anorg. Ch. 96, 139 (1916)
- 22) G. Jander und K.F. Jahr, Koll.-Beih. 41, 1 (1934)
- 23) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 51, 2868 (1929)
- 24) J.S. Anderson, Nature (London) 140, 850 (1937)
- 25) J.F. Keggin, Nature (London), 131, 909 (1933); 132, 351 (1933)  
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 144, 75 (1934)  
J.F. Keggin und J.W. Illingsworth, J. Chem. Soc. 575 (1935)  
R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta 17, 1076 (1934)  
I.A. Santos, Proc. Roy. Soc. A 150 309 (1935)  
A.J. Bradley und J.W. Illingsworth, Proc. Roy. Soc. (London)  
A 157, 113 (1936)
- 26) M.L. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 81, 3834 (1959)
- 27) K.F. Jahr, J. Fuchs und P. Witte, Angew. Chem. 76, 581 (1964)
- 28) O. Glensser, W. Holznagel, W. Höltje und E. Schwarzmänn,  
Z. Naturforschg. 20 b, 725 (1965)
- 29) V.I. Spicyn, V.F. Chuvaev und V.Ya. Kabanov, Doklady  
Akademii Nauk SSSR, 152-1, 153 (1963)
- 30) C. Scheibler, J. pr. Ch. 83, 273 (1861)
- 31) M.C. Marignac, Ann. Chim. Phys. [3], 69, 5 (1863)
- 32) J.J. Berzelius, Jber. Berz. 21, 143 (1841)
- 33) V.I. Spicyn, Z. anal. Ch. 75, 433 (1928)
- 34) C. Scheibler, J. pr. Ch. 83, 273 (1861)

- 35) P. Raff und W. Brotz, Z. anal. Ch. 133, 241 (1951)
- 36) A. Hüllen, Naturwissenschaften 51, 508 (1964)
- 37) W. Reich, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1957)
- 38) O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje und E. Schwarzmann,  
Z. Naturforschg. 20b, 725 (1965)
- 39) V. Ya. Kabanov und V.I. Spicyn, Doklady Akademii Nauk SSSR,  
148-1, 109 (1963)
- 40) A.A. Babuschkin, G.N. Yuknevich, Y.F. Berezkina und  
V.I. Spicyn, J. Neorg. Chim. 4, 823 (1959)
- 41) O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje und E. Schwarzmann,  
Z. Naturforschg. 20b, 725 (1965)

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K.F. Jahr, möchte ich an dieser Stelle für Themenstellung und sehr großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

Herrn Dr. J. Fuchs danke ich ebenfalls für wertvolle Ratschläge und Hinweise.

## Lebenslauf

Am 7. Juli 1924 wurde ich, Johann Konrad Lohoff, als zweites der vier Kinder des Pfarrers Gerhard Lohoff und seiner Ehefrau Doris Lohoff, geb. Brandt, in Leipzig-Lindenau geboren. 1931-1935 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Oberschule in Leipzig. Am 11. März 1943 erhielt ich den Reifevermerk. Vom 14. Juli bis zum 15. Oktober 1942 diente ich im Arbeitsdienst und wurde am 20. Oktober 1942 zur Wehrmacht eingezogen. Im September 1943 erkrankte ich in Polen an spinaler Kinderlähmung, die eine schlaffe Lähmung des rechten Armes zur Folge hatte. Daraufhin wurde ich im März 1944 als zu 80% Schwerbeschädigter entlassen. Im Januar 1944 wurde ich an der Universität Leipzig immatrikuliert und studierte bis März 1945 Chemie. Nach dem Zusammenbruch wurde ich in der sowjetischen Besatzungszone zum Studium nicht wieder zugelassen. April 1947 bis Oktober 1949 arbeitete ich als chemisch-technischer Assistent bei dem öffentlichen Chemiker Dr. Kurt Fischer in Borsdorf bei Leipzig und dann bis zu meiner Immatrikulation an der Freien Universität Berlin im Oktober 1950 als Chemie-Assistent bei der Firma Reinhold Schüler K.G. - Fabrik für Metallchemie in Liebertwolkwitz bei Leipzig. Am 5. Dezember 1951 legte ich die Diplom-Vorprüfung für Chemiker ab. Nach einer Diplomarbeit über das Thema: "Ein Beitrag zur Kenntnis über die Stabilität von Silberkomplexen mit Ammoniak, Glykokoll und schwefelhaltigen Aminosäuren" bestand ich am 11. Dezember 1959 die Diplomprüfung für Chemiker. Im Februar 1960 begann ich meine Dissertation. Seit November 1961 bin ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.



